



TITLE:

高分子溶液の粘弾性に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

尾崎, 邦宏

CITATION:

尾崎, 邦宏. 高分子溶液の粘弾性に関する研究. 京都大学, 1968, 工学博士

ISSUE DATE:

1968-11-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k852>

RIGHT:

高分子溶液の粘弾性に
関する研究

京都大学 化学研究所
尾崎邦宏

高分子溶液の粘弾性に 関する研究

京都大学 化学研究所

尾崎邦宏

は し が き

この論文は京都大学工学部工業化学教室において、田村幹雄教授のもとで1960年から、筆者が行なっている研究の現在までの結果をまとめたものである。研究の過程で多くの方々の御指導と御助力があったので、ここで感謝の意を表したい。

この研究を進めていく上で直接御指導下さったのは、田村教授および化学研究所の倉田道夫教授である。両教授に深く感謝する。関西の高分子研究グループの方々には折にふれて御指導いただいた。高分子化学科の小野木重治教授、河合弘迪教授、化学研究所の稲垣博教授、大阪大の藤田博教授およびその研究室の方々、および田村研究室での筆者の先輩である小高忠男氏および升田利史郎氏等には特にお世話になった。また、東京都立大学の山本三三三氏、群馬大の林静男氏との議論は非常に貴重であった。これらの方々に深く感謝する。この研究の一部は田村研究室の学生であった梶原莞爾氏、田中勝久氏、松下和正氏および柴永義之氏および倉田研究室の改深津政昭氏および坂戸邦昭氏との協同研究である。田村研究室および倉田研究室の方々には、この他にもいろいろな面で御指導いただいた。また、装置の改良、修理などの際の株式会社岩本製作所の御助力が貴重であった。これらの方々と会社に深く感謝する。筆者はこの研究期間のうち大学院在学中、日本育英会および東洋レーヨン株式会社から奨学資金の貸与を受けた。この機関および会社に深く感謝する。

1968年3月

尾崎邦宏

目 次

第1章 序論	頁 1
1.1. 序論	1
1.2. この研究の目的	4
1.3. この論文の構成	6
第2章 レオロジーの現象理論	7
2.1. 線型粘弾性の現象理論	7
2.1.1. 線型粘弾性の記号とその相互関係	7
2.1.2. 線型粘弾性の現象論的模型	11
2.2. 非線型粘弾性の現象理論	14
2.2.1. 現状の概観	14
2.2.2. 現象理論の基本的な考え方	16
2.2.3. レオロジー状態方程式	17
2.2.4. 定常流動力および線型粘弾性	22
第3章 高分子溶液のレオロジーの分子理論	25
3.1. 高分子稀薄溶液	25
3.1.1. 高分子稀薄溶液の遅い流れ	25
3.1.2. 高分子稀薄溶液の速い流れ	31
3.2. 高分子濃厚溶液	32
3.2.1. 高分子濃厚溶液の遅い流れ	32
3.2.2. 高分子濃厚溶液の速い流れ	37
第4章 同心円筒型レオメータおよびその他の装置	39
4.1. 序論	39
4.2. 同心円筒型レオメータ	40
4.2.1. 構造および性能	40

4.2.2.	ずり応力の測定	42
4.2.3.	横弾性率の測定	44
4.2.4.	定常流横弾性率の測定	47
4.3.	平行円板型レオゲージ	49
第5章	高分子溶液の副法弾性力	51
5.1.	序論	51
5.2.	実験	55
5.2.1.	装置および方法	55
5.2.2.	試料	56
5.3.	結果および考察	57
5.3.1.	実験結果	57
5.3.2.	この章の結論	60
第6章	高分子稀薄溶液の遅い流れ	61
6.1.	序論	61
6.2.	実験	62
6.2.1.	装置および方法	62
6.2.2.	試料	63
6.3.	結果	65
6.3.1.	ポリスチレン溶液	65
6.3.2.	ポリ- α -メチルスチレン溶液	67
6.4.	考察	71
6.4.1.	パラメータの性質について	71
6.4.2.	この章の結論	74
第7章	高分子濃厚溶液の遅い流れ	76
7.1.	序論	76

7.2	実験	79
7.2.1.	装置および方法	79
7.2.2.	試料	79
7.3	結果および考察	80
7.3.1.	高分子量($M > M_c$)の系	80
7.3.2.	低分子量($M < M_c$)の系	85
7.3.3.	この章の結論	89
第8章	高分子稀濃厚溶液の遅い流れ	90
8.1	序論	90
8.2	実験	91
8.2.1.	装置および方法	91
8.2.2.	試料	91
8.3.	結果および考察	91
8.3.1.	測定結果	91
8.3.2.	定常コンプライアンスに関する考察	95
8.3.3.	この章の結論	97
第9章	高分子鎖間からみあひについて	99
9.1.	序論	99
9.2.	鎖型粘弾性の諸量と Me の関係	101
9.2.1.	Marvin の理論における関係	101
9.2.2.	林の理論における関係	103
9.3.	両結論による Me の評価および考察	107
9.3.1.	Me の評価	107
9.3.2.	Me の評価についての考察	111
9.3.3.	この章の結論	112
第10章	高分子稀薄溶液の遅い流れ	114
10.1	序論	114

10.2.	Philippoff の解析法	115
10.3	実験	117
10.3.1.	装置および方法	117
10.3.2.	試料	118
10.4.	結果および考察	119
10.4.1.	実験結果	119
10.4.2.	2つの解析法の比較	122
10.4.3.	純度の高分子稀薄溶液における η^* と η_{sp}^*	123
10.4.4.	この章の結論	127
第11章	高分子濃厚溶液の建い流れ	128
11.1.	序論	128
11.2.	実験	129
11.3.	結果および考察	131
11.3.1.	定常流粘度と弾性率	131
11.3.2.	定常流粘度	134
11.3.3.	考察	134
11.3.4.	この章の結論	136
第12章	高分子濃厚溶液の建い流れ	137
12.1.	序論	137
12.2.	実験	138
12.3.	結果および考察	138
12.3.1.	定常流粘度	138
12.3.2.	定常流粘度と弾性率	140
12.3.3.	考察	143
12.3.4.	この章の結論	144
第13章	総括	145
13.1	全体を通じて	145

13.2.	高分子溶液の通し流れ	146
13.3.	高分子溶液の速し流れ	148

引用文献	150
------	-------	-----

第 1 章 序 論

1.1. 序 論

この論文では高分子溶液の流動の際の変形-応力関係すなわち高分子溶液のレオロジー的挙動を研究する。高分子を含む系のレオロジーは1940年頃から急速に進歩してきたがこれは合成繊維工業あるいはプラスチック工業などのいわゆる高分子化学工業の発展と並行している。このことから推定できるように高分子溶液のレオロジーは高分子化学工業にとって重要であることはいうまでもない。しかしながら高分子溶液のレオロジーはたゞ工業的な観点から重要であるのみでなく、そのような点と物理化学的興味の対象となる。その第1の点は高分子を含む系が典型的な粘弾性体であり、この系のレオロジーにおいては最も一般的な変形-応力関係を問題にせねばならないということである。物理化学的に興味をなく第2の点は高分子を含む系の独特な粘弾性挙動の分子論的な機構である。

まず第1の点についてその問題の背景を考察する。変形する物体の力学は長い期間にわたっていわゆるフック弾性体およびニュートン流体を対象としてつくりあげられていた。これらの物体は応力がそれぞれ変形とおよび変形速度とに比例するものである。しかしながらコウリドあるいは高分子物質などが研究対象となるにつれて、このような単純な変形-応力関係を考えただけでは不充分でもっと一般的な記述が必要となった。一般的な変形-応力関係への発展は2つの方向をとったといえる。その1つは、応力は依然として変形に線型関

数にはなるけれども、単純に ϵ または $\dot{\epsilon}$ に比例するのではなくて、時間依存性を含むということである。この面はいわゆる線型粘弾性論として発展した。線型粘弾性に関しては線型の刺激応答の理論が適用でき、1950年頃にはその現象理論は完成した。Gross の著書¹(1953年)をもって、この線型粘弾性の現象論のしめくくりとしてよからう。変形-応力関係の一般化のもう一つの方法では、大変形の際にみられるように変形と応力の線型的な関係がくずれることを問題にする。たとえばコロイド溶液などにおいては応力は変形速度で決定されるけれども、両者の間に単純な比例関係は成立しない(非ニュートン粘性)。また弾性体の大変形の際には応力が変形に比例しない場合(非フック弾性)があり、また降伏現象、破壊などを示すこともある。このような変形-応力関係の非線型性に関する研究は1947年に Weissenberg が高分子溶液あるいはある種のコロイド溶液において、すり流動の際に法線応力に異方性が生じるといういわゆる Weissenberg 効果を発見してから急速に発展した。法線応力の異方性を測定する装置いわゆるレオゴニオメータがつくられおもに高分子溶液について測定が行なわれた結果、1960年頃までに、流動の際の非線型的な変形-応力関係の測定法およびそのおおよその性質が集積された。散発的にはあるけれども、法線応力効果を説明するための現象理論が提出された。これらの理論と実験の比較は Markovitz によって行なわれた²(1957年)。この比較は個別的に発展した非線型レオロジーの現象理論の統括と考えるとよいであろう。その後のレオロジーの現象理論は、Weissenberg 効果を説明するためというような個別的な方向にはむかわず、一般的に変形-応力関係の解明にむかって発展した。その

結果現在では時間依存性のみを問題にする線型粘弾性と変形-応力関係の線型関係からのはずれを問題にする非線型粘弾性とが能一的に扱えるような理論が考えられるに至った。このようなわけで現在の時点において、上述の両者を関連づけて研究することは基本的に重要なテーマと考えられる。

つぎに高分子を含む系のレオロジーの分子論的機構の問題について考えよう。高分子は1つの分子が多数の原子から成り立っており、その結果1つの分子であるのにきわめて多くの運動の自由度をもっている。このため高分子は1分子でも統計力学の対象となり得る。高分子物質に対する統計力学の適用はFloryの著書³(1953年)など多くの高分子物理化学の教科書の主題の1つである。レオロジーという観点に立ち、立場は分子理論の指導原理となるべきものは非可逆過程の統計力学であろう。高分子を含む系のレオロジーに対する既存の分子理論は統計力学と流体力学をあわせたものであり、 ∞ 非可逆性は流体力学のあてまらなれといえる。高分子溶液において分子間相互作用が問題にならないくらい稀薄な場合には、流体力学は非可逆性の重要な要素を記述できているかもしれない。しかしながら、高分子濃厚溶液のレオロジーにおいて支配的と考えられている高分子鎖間の相互作用による散逸過程に対してはこれでは無力であろう。したがってこの分野では非可逆過程の統計力学の意識的な適用が必要であろう。高分子濃厚溶液のレオロジーはこのような意味でも興味深い研究対象である。高分子溶液のレオロジーにおける分子論的な考え方の現状は次のとおりである。

まず高分子稀薄溶液に対してはあまり高分子に対する流体力学的扱いの結果が当研究と同じ時期に行われた Ferry 等の研究で調べられその妥当性が認められている。一方高分子濃厚溶液に対しては高分子鎖間のからみ合いと呼ばれる分子間相互作用が以前から想像されており、Ferry の著書⁴(1961年)あるいは Bueche の著書⁵(1962年)などで後述のような形にまとめられた。これらは基本的には分子間相互作用をまとめた規定するものである。しかしながら当研究において明らかになるようにいくつかの実験結果は分子間相互作用が単にまとめたのみという考えと矛盾する。分子間相互作用が問題となる領域での高分子レオロジーの分子論はむしろ Ferry の著書を出発点とすべきであろう。

1.2. この研究の目的

当研究は工業に対する直接的な寄与を目的とあるのではなく、上述の物理化学的な面の解明を目的として行なわれた高分子を含む系のレオロジーの基礎的研究が高分子化学工業にとって不可欠であることは目明であろう。また、この研究においてはおもに高分子溶液のレオロジーの分子論的機構を解明するのに寄与すると考えられるような実験に重点をおいた。これは Ferry の教科書を契機として高分子レオロジーが分子論的に解明されるべきであり、そのためにはその目的に一致した実験結果の集積が必要であるという考えに基づくものである。レオロジーの現象理論も数近急激に一般化された結果、変形-応力関係の解

析の方法も1960年頃よりは合理的なものを採用することができ、この観点から必要な現象論的研究も若干加えられたがこれらはデータの整理と必要であって分子論的考察に便利な程度にとどめられた。

現象論に関連してこの研究とくに意識的に行なわれたことは線型粘弾性の方法の非線型粘弾性研究への活用である。線型粘弾性と非線型粘弾性は充分一般的な理論によって関連づけることが出来る。したがってある種の目的には線型粘弾性的な測定と非線型粘弾性的な測定のうちその条件下で精度がよく測定の容易ないずれか片方を選択することが出来る。たとえば遅い定常すり流動下の応力は線型粘弾性の知識から知ることが出来る。これが線型粘弾性の利用の第一である。その第二は定常流下にある試料に対して微小な刺激を与えてその線型粘弾性的な応答を調べることであり、これは遅い流れの際の分子の状態を知るためのまったく新しい試みである。種々の定常流速度下で線型粘弾性的な刺激応答関係が求められればその流速を温度のような状態変数とみなして流速がかわったときの分子状態の変化を知りうることが期待される。

この研究においてとくに意識的に行なわれたもう一つのことは「粘弾性における「弾性の重視がある。現在までの高分子レオロジーの実験的研究は極度に「粘性の研究にかたよっている。これは實際上粘度が重要であることにもよるが一部は実験の容易なことにもよっているのであろう。高分子の流れの分子論的な機構まで考察したい場合にはこれは不満足な状態である。粘度は得られるべき情報の半分にすぎず、粘性の説明を第一目標とするような高分子の力学像には多くの任意性が受け

られない。このような現状打開のためにこの研究では分子論的に重要と考えられるような諸条件(分子量、濃度など)と弾性的性質との関連について特に重点的に研究を行った。

1.3. この論文の構成

この論文の構成はつぎのとおりである。まず第1章から4章までは後の実験のための準備である。第2章および第3章でそれぞれ現象理論および分子理論の現状を概説し問題点を明らかにする。第4章ではこの研究に用いた装置についてまとめて述べる。第5章から第9章までは遅い流れに対する研究の結果である。第5章は遅い定常流と線型粘弾性の関連を調べる実験の結果、第6章、第7章および第8章は高分子の稀薄溶液、濃厚溶液および準濃厚溶液に対する遅い流れでの実験の結果である。第9章では高分子濃厚溶液中における高分子鎖のからみあいについて考察する。第10章から第12章までは速い流れに対する研究の結果である。第10章において高分子稀薄溶液の速い流れについて現象論的考察をおこなう。第11章および第12章では高分子濃厚溶液の速い流れについての実験結果を述べる。第13章で総括する。

第 2 章 レオロジーの現象理論

2.1. 線型粘弾性の現象理論

2.1.1. 線型粘弾性の諸量とその相互関係¹

レオロジーは物体の変形と応力の関係をテーマとする。その関係のうち、物質の種類に関係なく一般的に成立するような関係をテーマとする部分を現象論としてとり出そう。ここで変形と応力の関係を線型的なものと非線型的なものに分けると便利である。線型的な刺激応答関係とは、応答(たとえば応力)が刺激(たとえば変形)の一次函数になるような関係である。線型的な変形-応力関係を、線型粘弾性的な関係という。微小変形の際の変形-応力関係は物質に関係なく線型粘弾性的である。変形-応力関係が線型でない場合、これを非線型粘弾性という。この節では線型粘弾性的な変形-応力関係の一般的な記述法を略述する。

応力が等方的なときには等方的であるような非圧縮性の物質に対しては、線型粘弾性は一次元的な現象であって変形 ε と対応する応力 σ のみを考えればよい。^{*}変形を刺激と考えた場合、線型粘弾性的な応力は一般に Boltzmann の重畳原理といわれる次式で与えられる。

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \frac{d\varepsilon(t')}{dt'} dt' \quad 1)$$

ただし函数 $G(t-t')$ は緩和弾性率とよばれ、 $(t-t')$ のみの函数である。

この函数は現在(時刻 t) 以前の時刻 t' における変形の単位変化の、時刻 t

* たとえば変形にはずり変形、伸びなどがあるがこれらに対応する応力はずり応力と張力である。この節では ε, σ で対応する変形と応力をあらわすことにする。

における応力への寄与を示すものである。現在の応力に対する寄与の度合いは、現在に近い時刻の方が大きいから、 $G(t-t')$ は $(t-t')$ の減少函数である。この式によって線型粘弾性の領域における変形と応力の関係の形式は決定され、任意の物体の線型粘弾性挙動はただひとつの函数 $G(t)$ で記述される。線型粘弾性の分野で用いられる諸量と $G(t)$ とは以下のように関係づけられる。

まず応力緩和は次のような変形に対する応力の測定を行なうものである。

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) &= 0 & t < 0 \\ &= \varepsilon_0 & t \geq 0 \end{aligned} \quad 2)$$

このときの応力は次式で与えられる。

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 G(t) \quad t \geq 0 \quad 3)$$

したがって応力緩和の測定では緩和弾性率が求められる。また角周波数 ω で正弦的に振動する変形

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad 4)$$

に対する応力は次のようになる。

$$\sigma(t) = G^*(i\omega) \varepsilon(t) \quad 5)$$

ただし $G^*(i\omega) = G'(\omega) + i G''(\omega)$

$$= i\omega \int_0^\infty G(t) e^{-i\omega t} dt \quad 6)$$

であって、 G^* は複素弾性率、その実部 G' および虚部 G'' はそれぞれ貯蔵弾性率および損失弾性率とよばれる。また第4式で定義される変形の際に

$$\begin{aligned} \tau^*(i\omega) &= \tau'(\omega) - i \tau''(\omega) \\ &= \sigma(t) / \dot{\varepsilon}(t) \end{aligned} \quad 7)$$

で定義される量 η^* を複素粘性率といい、その実部 η' をとくに動的粘性率という。複素弾性率と複素粘性率の間には次の関係がある。

$$i\omega \eta^*(i\omega) = G^*(i\omega) \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \text{また} \quad \tan \delta &= G''/G' \\ &= \eta'/\eta'' \end{aligned} \quad (9)$$

で定義される量を損失正接という。

一方応力を刺激とし、変形を応答と考える場合にも類似の関係が成立し、対応した実験方法がある。この場合の Boltzmann の重畳原理は次のようになる。

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t J(t-t') \frac{d\sigma(t')}{dt'} dt' \quad (10)$$

ここに $J(t)$ はクリープコンプライアンスと呼ばれるもので、 t の単調増加函数である。この量はクリープの実験で求められるものである。すなわち、応力を

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= 0 & t < 0 \\ &= \sigma_0 & t \geq 0 \end{aligned} \quad (11)$$

としたとき、

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 J(t) \quad (12)$$

また、角周波数 ω で正弦的に振動する応力

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (13)$$

に対しては変形は次式で与えられる。

$$\varepsilon(t) = J^*(i\omega) \sigma(t) \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \text{ただし,} \quad J^*(i\omega) &= J'(\omega) - iJ''(\omega) \\ &= i\omega \int_0^{\infty} J(t) e^{-i\omega t} dt \end{aligned} \quad (15)$$

は複素コンプライアンスと呼ばれ、その実部 J' および虚部 J'' はそれぞれ貯蔵コンプライアンスおよび損失コンプライアンスと呼ばれる。あきらかに次の関係が成立する。

$$J^*(i\omega) G^*(i\omega) = 1 \quad (16)$$

この関係を通じて、 $G(t)$, $G'(\omega)$, $G''(\omega)$, $J(t)$, $J'(\omega)$, $J''(\omega)$ はすべて、そのいずれかひとつから導くことができる。したがって線型粘弾性についてはどの測定量を用いて議論してもよいが、これらの測定量ではなくて、つぎに述べる緩和時間の分布函数 $H(\tau)$ あるいは遅延時間の分布函数 $L(\tau)$ が用いられる場合が多い。これは例えば $G(t)$ は常に t の単調減少函数であって、種々の系の $G(t)$ の比較がしにくいというような事情のほか、 $H(\tau)$ あるいは $L(\tau)$ が後述の現象論的模型との関連がつきやすいというような理由にもよるものであろう。

つぎのような関係によって函数 $H(\tau)$ および $L(\tau)$ を定義することができる。

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t/\tau} H(\tau) d \ln \tau \quad (17)$$

$$J(t) = \int_{-\infty}^{\infty} (1 - e^{-t/\tau}) L(\tau) d \ln \tau \quad (18)$$

ここで $H(\tau)$ および $L(\tau)$ は緩和時間の分布函数および遅延時間の分布函数と呼ばれる。これらの函数を用いて、この節で定義した他の測定量を書き下すことができる。すなわち

$$G^*(i\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} H(\tau) d \ln \tau \quad (19)$$

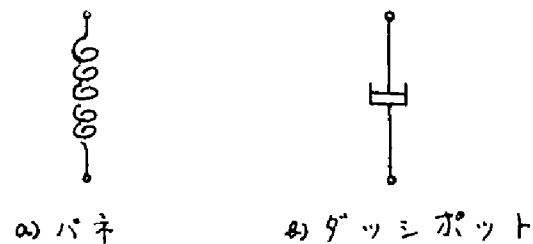
$$J^*(i\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1 + i\omega\tau} L(\tau) d \ln \tau \quad (20)$$

測定量 $G(t)$, $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ および $J(t)$, $J'(\omega)$, $J''(\omega)$ から分布函数 $H(\tau)$ および $L(\tau)$ は、いろいろな近似の程度で求めることができる。また第16式の関係と

第19式および第20式によって $H(t)$ と $L(t)$ の関係を求めることができる。

2.1.2. 線型粘弾性の現象論的模型⁶

線型粘弾性現象はまさつちも代表するダッシポットと弾性をあらわすバネの適当な組み合わせでつくった現象論的模型で記述できる。これ



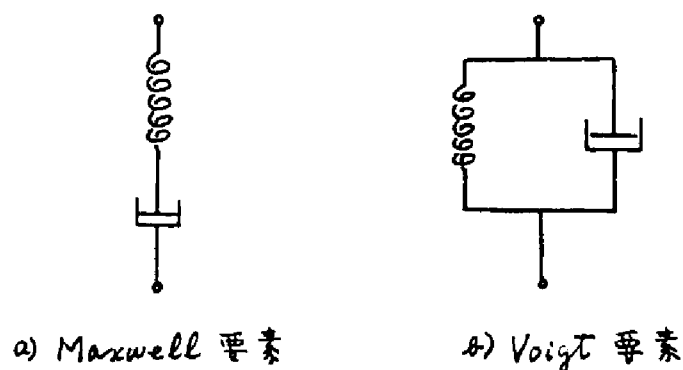
第1図 線型粘弾性力学模型の要素

らの要素は第1図のように描かれるのが普通である。これらの要素の変形を ϵ , 応力を σ とすると

$$\text{バネに対して} \quad \sigma = G \epsilon \quad (21)$$

$$\text{ダッシポットに対して} \quad \sigma = \eta \dot{\epsilon} \quad (22)$$

という関係が成立する。ここで上につけた・印は時間による微分をあらわす。比例定数 G および η は要素の弾性率および粘性率である。この2つの要素からつくられる最も単純な模型は第2図に示す2つのもの



第2図 線型粘弾性力学模型の幾種要素

のである。まずバネおよびダッシュポットを直列につないだもので、これを Maxwell 模型という。Maxwell 模型の変形-応力関係は

$$\dot{\epsilon} = (1/G)\dot{\sigma} + (1/\eta)\sigma \quad (23)$$

であって、 $\eta/G = \tau'$ とすれば緩和弾性率は

$$G(t) = G e^{-t/\tau'} \quad (24)$$

で与えられ、緩和時間の分布関数は次式で与えられる。

$$H(\tau) = \tau G \delta(\tau - \tau') \quad (25)$$

ただし $\delta(x)$ は Dirac のデルタ関数である。バネおよびダッシュポットを並列につないだ模型は Voigt 模型であって、その変形-応力関係は次式で与えられる。

$$\sigma = G\epsilon + \eta\dot{\epsilon} \quad (26)$$

ここで、 $\eta/G = \tau'$ とするとクリープコンプライアンスは次式で与えられる。

$$J(t) = (1/G)(1 - e^{-t/\tau'}) \quad (27)$$

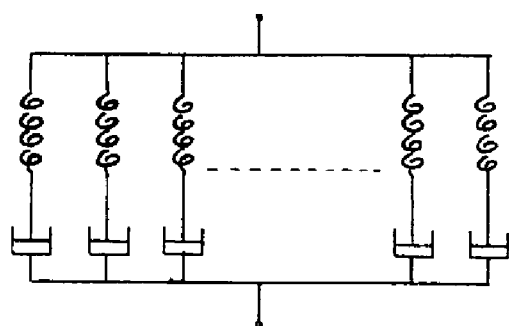
また遅延時間の分布関数は次のようになる。

$$L(\tau) = (\tau/G) \delta(\tau - \tau') \quad (28)$$

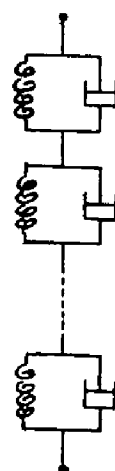
つぎに、Maxwell 模型を多数並列につないだ模型(一般化 Maxwell 模型, 第3回参照)および Voigt 模型を多数直列につないだ模型(一般化 Voigt 模型)について考える。まず一般化 Maxwell 模型においてそのi番目の Maxwell 要素の弾性率を G_i , 粘性率を η_i , 緩和時間を $\tau_i = \eta_i/G_i$ としたとき緩和弾性率は

$$G(t) = \sum_i G_i e^{-t/\tau_i} \quad (29)$$

で与えられる。したがって緩和時間の分布関数は次式のようなになる。



α) 一般化 Maxwell 模型



β) 一般化 Voigt 模型

第3図 線型粘弾性の一般化された力学模型

$$H(\tau) = \tau \sum_i G_i \delta(\tau - \tau_i) \quad (30)$$

この式からわかるように $H(\tau)$ は緩和時間が $\ln \tau' < \ln \tau < \ln \tau' + d \ln \tau'$ を満たすような Maxwell 要素の弾性率の和が $H(\tau') d \ln \tau'$ になるような意味を持っている。同様に一般化 Voigt 模型ではクリープコンプライアンスが

$$J(\tau) = \sum_i (1/G_i) (1 - e^{-\tau/\tau_i}) \quad (31)$$

で与えられるから、遅延時間の分布関数は次式で与えられる。

$$L(\tau) = \tau \sum_i (1/G_i) \delta(\tau - \tau_i) \quad (32)$$

したがって遅延時間 τ が $\ln \tau' < \ln \tau < \ln \tau' + d \ln \tau'$ を満たすような Voigt 模型のコンプライアンスの和が $L(\tau') d \ln \tau'$ になっている。このように現象論的模型と対応づけて議論する場合には緩和時間の分布関数あるいは遅延時間の分布関数はとくに便利であることがわかる。一般に粘弾性挙動を模型で表現することは現象を直観的に理解するためには便利であるが模型にはとくに分子論的意味などはないということに

注意しなければならない。模型を用いて高分子物質の線型粘弾性挙動を表現する試みがあり、Marvin の理論などはかなりの成功をおさめている。この理論は分子論的なパラメータを用いるので分子理論の項で紹介するがこれらのパラメータの分子論的な意味については無条件に信用するわけにはいかない。

2.2. 非線型粘弾性の現象理論

2.2.1. 現状の概観

非線型現象も含むような一般的な変形の際の変形-応力の一般的関係の記述は線型的な変形-応力関係の記述に比較して極度に困難である。その原因のひとつは現象が本質的に3次元的事実であることであり、もうひとつは非線型的な刺激-応答関係が一般的に複雑なことである。線型的な変形-応力関係においては、ある形式の変形(たとえばずり)に対しては対応する応力(ずり応力)のみを考えればよく、他の応力成分は変形に対して2次以下の微小量として無視することになり、この際の関係は本質的に1次元的事実である。変形の2次以下の量も無視しない非線型粘弾性の立場では変形は対応する応力成分以外の応力成分にも寄与する。たとえばずり変形は一般的には法線応力に異方性を生ぜしめる。このようなわけで非線型粘弾性の分野では変形-応力関係は3次元的な関係としてとり扱わねばならない。才2の困難すなわち非線型的な刺激-応答関係の記述の一般的困難さは、この場合は Boltzmann の重畳原理に対応する一般的な関係の欠陥としてあらわれる。

これらの困難のために、初期の変形-応力関係の現象論は既知のレオ

ロジ一的関係の拡張という形をとり、一般的な関連はながらく見出されなかった。すなわちいわゆるニュートン流体からの拡張⁷、フック弾性体からの拡張⁸あるいは線型粘弾性における模型理論の3次元への拡張⁹などである。これらの理論のうち、フック弾性体からの拡張である大変形の弾性論は、弾性体の一般的な変形-応力関係をよくあらわしている。しかしながら流体を対象とする理論は理論相互間の関連が把握されず一般的な記述は見出し難かった。流体を対象とする現象理論と実験結果との比較²が Markovitz²によって行なわれたとき(1957年)には判断の基準は定常ずり流動下のずり応力、2つの法線応力のみであったが充分な一般性をもつ理論はいずれも実験結果を記述することができた。それにもかかわらず理論相互間の関連がつかめないために、現象理論が完成したという結論には達しなかったのである。

その後、すなわち1960年頃から変形-応力関係の充分一般的な記述法がとり上げられた。この研究の方向はとくに Green¹⁰等および Coleman¹¹等によってとり上げられたもので、既存の理論の拡張という形ではなくて、物体中の変形の場と応力の場の間に許される一般的関係の追求という形をとっている。この新しい考え方は Lodge¹²の著書にまとめられている。これらの研究の結果変形-応力を記述する方程式には充分一般的なものから特殊なものに至るまで、無数のものが許されることが明らかにされた。結局今後の現象論的な研究は特定の物質群(たとえば高分子溶液、金属など)に適用しうる方程式のうちできるだけ簡単なものを見出すことを目的とすることになろう。1960年以前には法線応力の原因について交叉弾性であるとか交叉粘性であるというように理論の生発

点となったフック弾性体あるいはニュートン流体と関連づけて考察されていたのであるが、新しい考え方によれば、フック弾性体もニュートン流体も法線応力効果を示す流体も、一般的な変形-応力場の関係のうちの一ひとつである。したがって法線応力の原因という問題は現象論的には消滅したといえよう。このように、レオロジーに対する姿勢を変更させた新しい理論について Lodge の著書に沿って略述し、若干の考察を試みることにしよう。

2.2.2. 現象理論の基本的な考え方

変形-応力関係の現象理論はつぎの2つの面をもっている。そのひとつは、運動方程式を解いて、ある物体中の応力分布を知ろうとする問題である。どの物体中の微小体積に対しては変形と応力の関係が知られているならば、任意の部分に関する運動方程式がたえられるわけであって、適当な境界条件に対して物体の各部分での変形と応力を求めることは、数学の問題に帰着する。レオロジーのこのような側面は、物理化学的には興味の対象とならない。ここで問題にするのはもうひとつの面であって、ここでは物体中の微小体積における変形と応力の関係それ自体が問題になる。このような関係は一般にレオロジー状態方程式 (rheological equation of state) によってあらわされる。レオロジー状態方程式はどのような形をしているかについて以下に論じる。

物体中に物体と共に運動する1点(たとえば特定の原子1箇)を考えたとき、この点における応力はこの点のまわりの充分小さい領域が現在までにこうむった変形のみで定まる。充分小さい領域の変形は均質 (homogeneous; 物体中にとつたすべての直線が物体と共に変形した後にも

直線であるような変形を均質という。)であるとみなせるから、レオロジー状態方程式は均質な変形に対して求められれば充分である。巨視的なあるいは不均質な変形の場合に対するレオロジー状態方程式は均質なレオロジー状態方程式が流線に沿って各点で成立するような、巨視的な座標系における方程式として求められる。この最後の問題は難解ではあるが形式的な幾何学の問題にすぎないので、ここでは扱わない。

均質な変形を対象として、物体の剛体的な運動(回転、平行移動)に対しては形がかわらないようなレオロジー状態方程式を定めるのに好都合なように、物体に埋めこまれた基本ベクトルを定義する。これは任意の時刻に3つの独立なベクトルをとって、物体中に埋めこんだもので、物体が変形すると物体と共に変形するが、均質な変形に対してはその直線性がよび独立性は保たれる。したがって変形の前後を通じて、この3つのベクトルを基本ベクトルと考えることができる。時刻 t におけるこのベクトルを $e_i(t)$ (ただし $i = 1, 2, 3$) として

$$\gamma_{ij}(t) = e_i(t) \cdot e_j(t) \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad 33)$$

で定義される量と考えると、均質な変形 $t \rightarrow t'$ が剛体的な運動であれば

$$\gamma_{ij}(t') = \gamma_{ij}(t) \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad 34)$$

という関係がある。したがって γ_{ij} は実質的な変形、あるいは物体の形をあらわすといえることができるので、これを形状変数と呼ぶことにする。埋めこまれた基本ベクトルの逆ベクトル $e^i(t)$ ($i = 1, 2, 3$) から形をあらわす量

$$\gamma^{ij}(t) = e^i(t) \cdot e^j(t) \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad 35)$$

が定義できる。これを逆形状変数と呼ぶ。この量は γ_{ij} と独立ではないが定義しておくとも便利である。

うすめこまれた基本ベクトルの座標系における応力の記述はつぎのようにできる。任意の平面の単位法線を $n = \sum_{i=1}^3 l_i e^i$ とするとき、この面の単位面積当りの力は次式で与えられる。

$$f = \sum_{i,j=1}^3 \pi^{ij} l_i e_j \quad (36)$$

ただし π^{ij} は $n = e^i / |e^i|$ である面に対する力を f^i としたとき

$$\pi^{ij} = |e^i| f^i \cdot e^j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (37)$$

で与えられる。 $\pi^{ij} = \pi^{ji}$ であることが証明できるので、結局 π^{ij} のうち独立なものを与えれば任意の面に働く力を知ることができる。この π^{ij} を基本ベクトル系 e^i ($i=1, 2, 3$) に対する応力成分という。

レオロジー状態方程式は、形状変数 γ_{ij} と応力 π^{ij} の間の許される関係である。この関係を制限するのは一般的には次の条件に限られる。

1) 因果律: 時刻 t における応力成分 π^{ij} は t 以前の時刻 t' ($t' \leq t$) における形状変数のみで決定される。

2) 座標系の選択に対する方程式の不变性: これは座標系のちがひあるいは観測者のちがひによって方程式の形がちがうということを除くための条件である。この条件の結果、方程式の各項のテンソルとしての階数は一致せねばならない。

このような条件から $\pi^{ij}(t)$ が多項式で書かれる場合には、各項は $\gamma^{ij}(t)$, $\gamma^{ij}(t')$, $\sum_{k,l=1}^3 \gamma_{ik}(t) \gamma_{jl}(t) \gamma^{kl}(t')$ などを含んでよいが $\gamma_{ij}(t)$, $\gamma_{ij}(t')$, $\sum_{k,l=1}^3 \gamma^{ik}(t) \gamma^{jl}(t) \gamma_{kl}(t')$ などを含んではならない。また各項のスカラー係数は変形の不変量

$$J_1 = \sum_{i,j=1}^3 \gamma_{ij}(t) \gamma^{ij}(t') \quad 38a)$$

$$J_2 = \sum_{r,s,i,j=1}^3 \gamma_{rs}(t) \gamma_{ij}(t) \gamma^{ri}(t') \gamma^{sj}(t') \quad 38b)$$

$$J_3 = \det \gamma^{ij}(t) / \det \gamma^{ij}(t') \quad 38c)$$

および時間のみの函数となる。ただし $\det \gamma^{ij}$ は γ^{ij} を要素とする行列の行列式である。また各項には、時間による微分、積分がほどこされてもよい。以上の規則に従う方程式はレオロジー状態方程式のひとつであり得る。

2.2.3. レオロジー状態方程式

以下では非圧縮性の物体に対する、レオロジー状態方程式の具体例について述べる。レオロジーの見地からは物体はつぎのように分類できる。

弾性固体

{ 完全弾性体
粘弾性固体

流体

{ 理想流体(非粘性流体)
純粘性流体(非弾性流体)
粘弾性流体

弾性固体は等方的な応力に対して唯一の形($\gamma^{ij}(t_0)$ とする)をとり、逆に $\gamma^{ij}(t_0)$ に等しくない任意の形 γ^{ij} に対する平衡応力が等方的でないものである。このうち形の変化 $\gamma^{ij}(t_0) \rightarrow \gamma^{ij}$ の際に、ただちに平衡応力に達するものを完全弾性体といい、平衡に達するのに時間を要するものを粘弾性

固体という。一方任意の形に対する平衡応力が等方的なものを流体という。このうち理想流体は変形状態に関係なく応力が等方的なものでレオロジーの対象とはならない。形を固定するとただちに応力が等方的になり、応力を等方的にするとただちに形の変化が停止する流体を純粘性流体という。ただしここでは慣性力の寄与は除外する。この条件を満たさない(クリープあるいは応力緩和現象を示す)流体を粘弾性流体という。

以上の物体のうち完全弾性体および純粘性流体に対するレオロジー状態方程式は比較的単純な形をしている。まず完全弾性体に対しては一般的に次の式が成立する。

$$\pi_{ij}(t) = A \gamma_{ij}(t) + B \dot{\gamma}_{ij}(t) + C \sum_{r,s=1}^3 \gamma_{rs}(t) \dot{\gamma}_{rs}(t) \dot{\gamma}_{ij}(t) \quad (39)$$

ただし A, B, C は第38式で与えられる不変量のみの函数であって、物質がさまればさまるものである。架橋したゴムなどでは、この式であらわされるような応力が観測される。一般に C は B に比較して小さいが 0 ではない。

純粘性流体に対しては次式が一般的に成立する。

$$\pi_{ij}(t) = a \dot{\gamma}_{ij}(t) - b \frac{d \dot{\gamma}_{ij}(t)}{dt} + c \sum_{r,s=1}^3 \frac{d \dot{\gamma}_{rs}(t)}{dt} \frac{d \dot{\gamma}_{ij}(t)}{dt} \dot{\gamma}_{rs}(t) \quad (40)$$

ただし a, b, c は流動の不変量 $L_1 = \sum_{i,j=1}^3 \dot{\gamma}_{ij} \dot{\gamma}_{ij}$, $L_2 = \sum_{i,j,r,s=1}^3 \dot{\gamma}_{ij} \dot{\gamma}_{rs} \dot{\gamma}_{ri} \dot{\gamma}_{sj}$ および $L_3 = (\det \dot{\gamma}_{ij})(\det \dot{\gamma}_{ij})$ の函数で、物質が定まれば定まるものである。応力緩和あるいはクリープを示さない流体はすべて上式であらわすことができる。現在までのところ $c \neq 0$ であるような純粘性流体は知られておらず、多くの低分子量液体の挙動は $c=0$ として、上式であら

わされる。この場合 η は粘度と呼ばれる。

一方粘弾性固体あるいは粘弾性流体に対しては変形-応力の一般的関係は単純に書くことはできなくて、充分に一般的で、といった形の式は次のようになる。

$$\pi_{ij} + p \delta_{ij} = \mathcal{F}_{ij} \left\{ \gamma^{kl}(t') \right\}_{t'=-\infty}^t \quad (41)$$

ただし \mathcal{F}_{ij} は $\gamma^{kl}(t')$ を変函数として、前節の条件2)を満たすようなれ函数テンソルの成分である。この式は前節の条件1)および2)以外の内容は含まない。この式を実際に用いるためには、 \mathcal{F} に対して適当な仮定をしなければならない。その仮定として \mathcal{F} の形を限定することによってフック弾性体の拡張(第39式)、ニュートン流体の拡張(第40式)あるいは線型粘弾性模型の拡張などが得られる。線型粘弾性模型の拡張は、 \mathcal{F} が時間に関する微分演算子を含む多項式の形をもち、微小変形の極限では少数の要素を含む Maxwell 模型に帰着して、緩和時間の連続スペクトルを表現できない。

問題を流体のみに限定すると、遠い過去 ($t' \ll t$) における変形は近い過去 ($t' \simeq t$) における変形よりも応力に対する寄与が小さいから \mathcal{F} は一般的につきのように展開することができる。

$$\begin{aligned} \pi_{ij} + p \delta_{ij} = & \int_{-\infty}^t K_1(t, t') \dot{\gamma}^{ij}(t') dt' \\ & + \iint_{-\infty}^t K_2(t; t', t'') \dot{\gamma}^{rk}(t') \dot{\gamma}^{ij}(t'') dt' dt'' \\ & + \dots \end{aligned} \quad (42)$$

ただし $\dot{\gamma}^{ij}(t') = \gamma^{ij}(t') - \gamma^{ij}$ であり、 K_1 、 K_2 などは物質に固有の函数で、かつこの内の時刻、およびその時刻に関する変形の不变量を変数とする。

この展開は流体一般に通用する。この一般的な関係に類似の関係のうち、つぎのようなものを考えよう。

$$\pi_{ij} + p\delta_{ij} = \int_{-\infty}^t [F_1(t, t') \dot{\gamma}_{ij}(t') + F_2(t, t') \dot{\gamma}_{rs} \dot{\gamma}_{ij}(t')] dt' \quad (43)$$

ただし F_1, F_2 は時刻 t, t' およびこれらの時刻に関する変形の不変量の函数である。この式は Lodge によって提出されたものを用いやすい形に書きかえたもので、Spriggs 等によれば、¹³ 種々の高分子溶液の種々の流動様式に対する応力を定性的に記述するには充分一般的である。第42式あるいは第43式において線型粘弾性挙動は K_1 および F_1 によって完全に記述できる。微小変形の極限が線型粘弾性の一般的記述に相当していることは、これらの式の重要な利点である。

2.2.4. 定常流応力および線型粘弾性

応力の具体的な計算の例として、後の実験に関係のある定常流応力および線型粘弾性をあらわす量としての複素弾性率を第42式および第43式の流体に対して求めておく。流れを次のように定義する。空間に固定した正規直交系 x_1, x_2, x_3 に対する流れの速度成分を次のようにとる。

$$v_1 = \kappa x_2, \quad v_2 = 0, \quad v_3 = 0 \quad (44)$$

ただし定常流では κ を定数とし、複素弾性率を求める際には κ_0 を定数として、 $\kappa = \kappa_0 \omega \cos \omega t$ とする。埋めこまれた基本ベクトルを時刻 t において x_1, x_2, x_3 に一致するように定めると、形状変数および逆形状変数は次式で与えられる。

$$\gamma_{ij}(t') = \begin{pmatrix} 1 & -\lambda(t') & 0 \\ -\lambda(t') & 1 + \lambda^2(t') & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (45)$$

$$\gamma^{ij}(t') = \begin{pmatrix} 1+\lambda^2(t'), & \lambda(t'), & 0 \\ \lambda(t'), & 1, & 0 \\ 0, & 0, & 1 \end{pmatrix} \quad (46)$$

ただし $\lambda(t')$ は定常流に対しては $\kappa(t-t')$ であり $\kappa = \kappa_0 \omega \cos \omega t$ のときは $\kappa_0 [\sin \omega t - \sin \omega t']$ である。

これらの関係を用いると、空間に固定した正規直交系(実験室系)に対する定常流応力の成分 σ_{ij} および複素弾性率の実部 G' および虚部 G'' は下に記すような式で与えられる。ただし $t-t' = \tau$, $t-t'' = \tau'$ とする。また $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ であるので、定常流応力に関し τ は独立な成分のみを示す。

一般流体(第42式の流体):

$$\sigma_{12} = \kappa \int_0^\infty K_1 \tau d\tau + O(\kappa^3) \quad (47a)$$

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} = 0 \quad (47b)$$

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = \kappa^2 \int_0^\infty K_1 \tau^2 d\tau + O(\kappa^4) \quad (47c)$$

$$\sigma_{22} - \sigma_{33} = \kappa^2 \iint_0^\infty K_2 \tau \tau' d\tau d\tau' + O(\kappa^4) \quad (47d)$$

$$G' = \int_0^\infty K_1 (1 - \cos \omega \tau) d\tau \quad (47e)$$

$$G'' = \int_0^\infty K_1 \sin \omega \tau d\tau \quad (47f)$$

Lodge の流体(第43式の流体):

$$\sigma_{12} = \kappa \int_0^\infty (F_1 + 2\kappa^2 \tau^2 F_2) \tau d\tau \quad (48a)$$

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} = 0 \quad (48b)$$

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = \kappa^2 \int_0^\infty (F_1 + 2\kappa^2 \tau^2 F_2) \tau^2 d\tau \quad (48c)$$

$$\sigma_{22} - \sigma_{33} = \kappa^2 \int_0^\infty F_2 \tau^2 d\tau \quad (48d)$$

$$G' = \int_0^\infty F_1 (1 - \cos \omega \tau) d\tau \quad (48e)$$

$$G'' = \int_0^\infty F_1 \sin \omega \tau d\tau \quad (48f)$$

これらの関係のうち、第42式に対応するものは、一般的に流体に対して成立するが、第47式から明らかのように次の関係がある。¹⁴

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} 2G'/\omega^2 = \lim_{\kappa \rightarrow 0} (\sigma_{11} - \sigma_{22})/\kappa^2 \quad 49a)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} G''/\omega = \lim_{\kappa \rightarrow 0} \sigma_{12}/\kappa \quad 49b)$$

一方第48式の流体は高分子溶液の種々の流動挙動を定性的によく記述できるのであるから、一応高分子溶液のレオロジー状態方程式としてよい。高分子溶液の定常流応力および複素弾性率はしたがって一応第48式で与えられる。これらの式が一般的関係第49式を満たすことは明らかである。

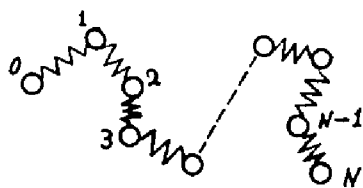
第3章 高分子溶液のレオロジーの分子理論

3. 1. 高分子稀薄溶液

3. 1. 1 高分子稀薄溶液の遅い流れ¹⁵

高分子溶液のレオロジーの分子理論は、溶液の濃度の点から稀薄溶液および濃厚溶液と分類され、また変形速度の点から遅い流れ(線型粘弾性を含む)および遅い流れの理論に分類できる。各々の領域において、その領域に適した理論が考えられているがここでは濃度で分類して概説する。稀薄溶液の理論がすべての領域の理論の基礎になっているのでやや詳しく述べる。

通常の高分子の粘性流体中での力学的挙動を考える。この際たとえばビニル系高分子では高分子鎖は炭素でできているのであるから、長さが一定の棒でつながれた豆畑工模型で、適当な回転のポテンシャルも考えたものが直観的によい高分子の力学模型と考えられる。このような模型に適用できるような、高分子溶液の形式的な力学は Kirkwood によって展開された。¹⁶ しかしながら、その理論は実験と比較し得るような具体的な結果に達することが困難であって、具体的な結果が出る程度に計算をやさしくするためには、模型をもっと抽象化しなければならない。高分子の模型としてあまり非現実的ではなくて、具体的な結果を導くことのできるものはバネ-ビーズ模型(Rouse模型)^{17,18}である。この模型では



第1回 バネ-ビーズ模型

高分子セグメントの流体中におけるま
さつを、ひとつのまさつ点(ビーズ)で代表
させ、高分子鎖のエントロピー弾性をフ

ック性のバネで代表させる。したがってこの模型は第1図に示すように、分子量に比例する箇數($N+1$ ヶとする)のビーズを弾性率の等しいバネでつないだものである。ひとつのセグメントの平均自乗長さを ℓ^2 とすると弾性率 E は次式で与えられる。

$$E = 3kT/\ell^2 \quad 1)$$

各ビーズに端から順に $0, 1, 2, \dots, j, \dots, N$ と番号をつき(第1図参照), 高分子の重心を原点とする直交座標系におけるビーズ j の位置を $\mathbf{r}_j = (r_{xj}, r_{yj}, r_{zj})$ とする。時刻 t に, 各々のビーズが $\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N$ の微小体積中に存在する確率を

$$f(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_0 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_j \dots d\mathbf{r}_N \quad 2)$$

とする。ビーズ j の位置での媒体の流れの速度を $\mathbf{v}_j = (v_{xj}, v_{yj}, v_{zj})$, ビーズ j の速度を $\mathbf{j}_j = (j_{xj}, j_{yj}, j_{zj})$ とするとき, 各ビーズが媒体に及ぼす力 $\mathbf{F}_j = (F_{xj}, F_{yj}, F_{zj})$ は次式で与えられる(ローマ字の小文字 i, j, k などを添したベクトルは上述のような3次元ベクトルとする)。

$$\begin{aligned} F_\alpha &= \zeta (\mathbf{j}_\alpha - \mathbf{v}_\alpha) \\ &= -kT \nabla_\alpha \ln f - E A \mathbf{r}_\alpha \quad (\alpha = x, y, z) \end{aligned} \quad 3)$$

ただし ζ はビーズのまさつ定数であり, 添字 α をつけたベクトルは次のような $(N+1)$ 次元ベクトルである(以下, 類似のベクトルにはギリシア文字 α, β, γ などを添える)。

$$\mathbf{F}_\alpha = (F_{\alpha 0}, F_{\alpha 1}, F_{\alpha 2}, \dots, F_{\alpha j}, \dots, F_{\alpha N}). \quad (\alpha = x, y, z) \quad 4)$$

ベクトル $\mathbf{j}_\alpha, \mathbf{v}_\alpha, \mathbf{r}_\alpha$ なども類似のベクトルである。また勾配 ∇_α は, 転置を T であらわすと

$$\nabla_\alpha = (\partial/\partial \alpha_0, \partial/\partial \alpha_1, \partial/\partial \alpha_2, \dots, \partial/\partial \alpha_j, \dots, \partial/\partial \alpha_N)^T. \quad (\alpha = x, y, z) \quad 5)$$

で与えられる。また A は $(N+1) \times (N+1)$ 行列で次式のようなものである。

$$A = \begin{pmatrix} 1, -1, 0, 0, 0, & \dots & 0 \\ -1, 2, -1, 0, 0, & \dots & 0 \\ 0, -1, 2, -1, 0, & \dots & 0 \\ \vdots & & \\ 0, & \dots & -1, 2, -1, 0 \\ 0, & \dots & 0, -1, 2, -1, \\ 0, & \dots & 0, 0, -1, 1 \end{pmatrix} \quad (6)$$

セグメントの分布を決定する拡散方程式は次式である。

$$\partial f / \partial t = - \sum_{\alpha=x,y,z} \nabla_{\alpha} \cdot (\hat{j}_{\alpha} f) \quad (7)$$

ここで点・はスカラー積を意味する。各点における媒体の流速が与えられれば第3式および第7式で F_{α} および \hat{j}_{α} が定まり、これらの量を用いて区視的な応力テンソルの成分が次式から求められる。

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}^0 - n \langle \mathbf{r}_{\alpha} \cdot \mathbf{F}_{\beta} \rangle \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \quad (8)$$

ただし $\sigma_{\alpha\beta}^0$ は高分子が存在しない場合の応力成分、 n は単位体積中の高分子の数であり、また $\langle \rangle$ は高分子の配位にわたる平均を意味する。

応力成分を具体的に計算する際には点 \mathbf{r}_j における媒体の流速 \mathbf{v}_j を与えねばならない。この \mathbf{v}_j は高分子が存在しない場合の流速 $\mathbf{v}_j^0 = (v_{xj}^0, v_{yj}^0, v_{zj}^0)$ に、高分子の存在にもとづく流れの乱れのつけ加わったものである。この乱れを考慮にいれた流速は Stokes 近似を用いて Kirkwood 等によって求められた¹⁹。すなわち

$$\mathbf{v}_j = \mathbf{v}_j^0 + \sum_{k \neq j} \mathbf{T}_{jk} \cdot \mathbf{F}_k \quad (9)$$

ここで \mathbf{T}_{jk} は Oseen のテンソルと呼ばれる 3 次元空間のテンソルで

$$\mathbf{T}_{jk} = (1/8\pi\eta a) \left[1/|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k| + (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)/|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|^3 \right] \quad (10)$$

で与えられる。ここで η は媒体の粘度、 $|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|$ はビーズ j と k の距離

$(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)$ はディアドリックで定義されるテンソル, $\mathbf{1}$ は単位テンソルである。いまのところ第9式をそのまま用いると後の計算ができないので Oseen のテンソル T_{jk} をその平均値 $\langle T_{jk} \rangle$ におきかえる近似を行なう。セグメントの分布に対して Gauss 分布を用いると

$$\begin{aligned}\langle T_{jk} \rangle &= \mathbf{1} / \int_{\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k} (6\pi^3 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|)^{1/2} \\ &\equiv \mathbf{1} T_{jk}\end{aligned}\quad (11)$$

この平均値および第9式を用いると, 第3式から

$$\dot{\mathbf{r}}_\alpha = -(\mathbf{E}/5) \mathbf{H} \mathbf{A} \mathbf{r}_\alpha - (kT/5) \mathbf{H} \nabla_\alpha \ln f + \mathbf{v}_\alpha^0, \quad (\alpha = x, y, z) \quad (12)$$

が得られる。ここで \mathbf{H} は次のような $(N+1) \times (N+1)$ 行列である。

$$\mathbf{H} = \mathbf{1} + 3 \mathbf{T} \quad (13)$$

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 0, & T_{01}, & T_{02}, & \dots, & T_{0N} \\ T_{10}, & 0, & T_{12}, & \dots, & T_{1N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ T_{N0}, & T_{N1}, & T_{N2}, & \dots, & 0 \end{pmatrix} \quad (14)$$

結局第3式, 第7式, 第8式および第12式で応力成分が求められるが, ここで次のような座標変換をしておくと便利である。変換の結果が濃厚溶液の理論にも関係するので詳しく述べる。いま \mathbf{Q} を $(N+1) \times (N+1)$ 行列として

$$\mathbf{r}_\alpha = \mathbf{Q} \mathbf{r}'_\alpha \quad (\alpha = x, y, z) \quad (15)$$

という変数変換を行なう。ただし \mathbf{Q} は $\mathbf{\Lambda}$ を対角行列として次式が成立するように選ぶものとする。

$$\mathbf{H} \mathbf{A} \mathbf{Q} = \mathbf{Q} \mathbf{\Lambda} \quad (16)$$

$$\text{このとき} \quad \mathbf{Q}^T \mathbf{A} \mathbf{Q} = \mathbf{N} \quad (17)$$

$$\mathbf{Q}^{-1} \mathbf{H} \mathbf{Q}^{T-1} = \mathbf{M} \quad (18)$$

で定義される行列 N および M は対角行列である。基礎になる方程式を新しい座標系の量(プライムをつけて示す)であらわすと

$$\partial f / \partial t = - \sum_{\alpha=x,y,z} \nabla_{\alpha}' \cdot (j_{\alpha}' f) \quad (19)$$

$$j_{\alpha}' = v_{\alpha}^0' - (E/\zeta) \Lambda \cdot r_{\alpha} - (kT/\zeta) M \cdot \nabla_{\alpha}' \ln f, \quad (\alpha=x,y,z) \quad (20)$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}^0 - n [E \langle r_{\alpha}' N \cdot r_{\beta}' \rangle - kT \delta_{\alpha\beta}], \quad (\alpha, \beta=x,y,z) \quad (21)$$

この理論を用いてずり流動の際の諸量を求める。この場合は流れを

$$v_i^0 = (\kappa y_i, 0, 0) \quad (22)$$

とする。定常流に対して κ は定数であり、複素弾性率を求める際には $\kappa = \kappa_0 \exp i\omega t$ のように κ は時間の函数であるとする。この際の独立な定常流応力は、前章と添字を一致させる ($\alpha, \beta \rightarrow 1, 2, 3$) と次のようになる。^{20, 21}

$$\sigma_{12} = \kappa \tau_0 + n k T \sum_{p=1}^N \tau_p \kappa \quad (23a)$$

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} = 0 \quad (23b)$$

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = 2 n k T \sum_{p=1}^N \tau_p^2 \kappa^2 \quad (23c)$$

$$\sigma_{11} - \sigma_{33} = 0 \quad (23d)$$

また複素弾性率は次式で与えられる。^{17, 18}

$$G^* = i\omega \tau_0 + n k T \sum_{p=1}^N i\omega \tau_p / (1 + i\omega \tau_p) \quad (24)$$

ただし緩和時間 τ_p は行列 Λ の p 番目の要素を λ_p として

$$\tau_p = \zeta / 2 E \lambda_p \quad (25)$$

である。

行列 $H\Lambda$ の固有値 λ_p は次のようなときには簡単に求められる。いま液体力学的相互作用をあらわすパラメータ ϵ をつづのように定義する。

$$\epsilon = \zeta N^{1/2} / 6^{1/2} \pi^{1/2} b \tau_0 \quad (26)$$

流体力学的相互作用 h の小さい場合¹⁷⁾ は $H \approx 1$ で

$$\lambda_p = 4 \sin^2 p\pi / 2(N+1) \quad (p = 0, 1, 2, \dots, N) \quad 27)$$

また h の大きいとき¹⁸⁾ は $H \approx 5T$ で

$$\lambda_p \approx 2.03 h p^{1.6} / N^{5/2} \quad (p = 0, 1, 2, \dots, N) \quad 28)$$

である。前者は Rouse によって求められたもので、すねけ近似と呼ばれる。後者は Zimm によるもので非すねけ近似などと呼ばれる。 $h \approx 1$ のときの λ_p は Hurst, Takahagi 等によって計算された¹²⁾ 上述の2つの場合の中間の値が得られる。2つの近似理論の性質も比較すると次のような点が対照的である。まず緩和時間の分布函数は

$$H(\tau) \propto \tau^{-1/2} \quad h \ll 1 \quad 29a)$$

$$\propto \tau^{-0.63} \quad h \gg 1 \quad 29b)$$

であり、また極限粘度数 $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta - \eta_s) / c\eta_s$ (c は高分子の濃度) は

$$[\eta] \propto M^{1.0} \quad h \ll 1 \quad 30a)$$

$$\propto M^{0.5} \quad h \gg 1 \quad 30b)$$

である。また次のようなパラメータ σ

$$\sigma = \sum_p \tau_p^2 / (\sum_p \tau_p)^2 \quad 31)$$

は測定できる量であるが、この量も次のように h の大きさを反映する。

$$\sigma = 0.400 \quad h \ll 1 \quad 32a)$$

$$= 0.206 \quad h \gg 1 \quad 32b)$$

このように h の大きさを反映する測定量から第29式、30式、32式などを用いて実際の系の h の大きさを知ることができる。このうち第29式および32式は単一の試料についての測定値で調べられる関係であって、便利に用いることができる。

3. 1. 2. 高分子稀薄溶液の速い流れ²³

系より高分子の分子理論で速い流れを扱ったものはいくつかあるが、いずれもずり応力すなわち粘度のみを問題にしており、法線応力まで求められている例はない。前節で述べた理論では一応任意の速度勾配に対するずり応力と法線応力が計算されているが(第23式参照)、それらはそれぞれにおよび $\dot{\gamma}$ に比例している、速い流れに特長的な性質のみをあらわしている。速い流れでの高分子の挙動を問題にする理論には高分子のかたさを考慮する内部粘性の理論や等価楕円体の理論、流体力学的相互作用の異方性あるいは高分子の変形による流体力学的相互作用の変化を考慮する理論、排除体積効果による弾性率の非フック性あるいは流動による排除体積効果の減少を考慮する理論などがある。これらはいずれも系より高分子を対象として速度勾配に依存する粘度を与えるが、各理論の予言は互にほとんどおなじである、粘度のみを問題にする限りでは問題は現在以上に進展しない可能性もある。高分子稀薄溶液も法線応力効果を示すことが実験的に明らかになった現在としては非線型現象の由来を知るためにはむしろ各々の考え方に従って法線応力を計算し、その結果を実験結果と比較する方が有利かも知れない。これはこの分野における理論の今後の問題である。この論文の第6章および第10章の研究は、このような方向への道を開くことをひとつの目標としている。

この他に系より高分子でなく、剛体粒子を対象とする理論では、回転楕円体については粘度が、棒状粒子については各応力成分が計算されており、これらは理論としては完成しているとされているが、通常の高分子

溶液の力学的挙動を記述するには適していない。これの剛体粒子の溶液は線型粘弾性の立場から見ると、1箇の緩和時間をもつのみである。

3.2. 高分子濃厚溶液

3.2.1. 高分子濃厚溶液の遅い流れ

高分子濃厚溶液のレオロジーにおいて最も特長的とされているのは、その分子間相互作用であって、一般に高分子鎖のからみあいと呼ばれている。高分子濃厚溶液の粘度 η の分子量 M 依存性は、濃度 C で定まる臨界分子量 M_c を境にして次のように2つの型に分かれる。²⁴

$$\eta \propto M^{3.4} \quad M > M_c \quad (33a)$$

$$\eta \propto M^u \quad (u \approx 1), \quad M < M_c \quad (33b)$$

また緩和弾性率には時間に対して平坦な部分があり、その部分における値を G_e とするとゴム弾性論の関係 $G_e = CRT/M_c$ を用いて仮定的なゴム状構造の結合点間分子量 M_e を求めると M_e は M_c の約 $1/2$ になっている。これらの実験事実から高分子濃厚溶液中には高分子鎖の一時的からみあいに基づくゴムに似た構造があって、その際のからみあい点間の長さが M_e に対応すると考えられている。²⁵

高分子鎖の一時的からみあいを考慮した理論の初期のものは、²⁵からみあいの生成および消滅について速度論的考察を行ない、からみあい点の数を求めるようなものであり、反応速度定数と力学的緩和時間が対応する。したがって緩和時間の分布を求めるためには、反応速度定数の分布を分子論的に求めねばならないが、これは困難であって、この型の理論は長時間域での緩和過程を定性的に扱い得るのみである。

緩和弾性率の平坦部に相当する箱型緩和スペクトルを分子論的に予言し得るような理論はいまのところ高分子稀薄溶液の理論の考え方に従って組立てられている。高分子濃厚溶液中のひとつの分子に着目して、これをバネ-ビーズ模型でおきかえ、濃厚溶液の特長であるからみあいの効果は、からみあい点のセグメントのまきつ係数が大きくなったとか、他の鎖が運動に参加する結果バネ定数が変化したというようにして導入する。実際には、バネ-ビーズ模型から稀薄溶液の理論の際の第3～8式に相当する直接的な式を用いてこの計算が困難であった、第15式に相当する座標変換を終えた第19～21式に相当する式を出発点とする。2つの高分子セグメントを考えたとき、その間に存在する媒体が同じ高分子のみのときは、稀薄溶液のときのような流れの乱れは考えられず、流体力学的相互作用のパラメータ長は0である。これは高分子熔融物で実現されている条件であるが、濃厚溶液においても実現されていると仮定する。このときは第16～18式における Ω は直交行列であって、 N, M はそれぞれ $N, 1$ に等しくなる。さらに上述のまきつ係数および弾性率に対するからみあいの影響を考慮するために、弾性率 E およびまきつ定数 γ が基準振動のモードにしたがって変化するとし、第19～21式に相当する基礎の式は次のようになる。

$$\partial f / \partial t = - \sum_{\alpha=x,y,z} \nabla_{\alpha}' \cdot (j_{\alpha}' f) \quad (34)$$

$$j_{\alpha}' = v_{\alpha}' - (Z^{-1} E \Lambda) r_{\alpha}' - kT Z^{-1} \nabla_{\alpha}' \ln f \quad (\alpha=x,y,z) \quad (35)$$

$$O_{\alpha\beta} = O_{\alpha\beta}^0 - n [\langle r_{\alpha}' \cdot E \Lambda r_{\beta}' \rangle - kT \delta_{\alpha\beta}] \quad (\alpha, \beta=x,y,z) \quad (36)$$

ただし Z^{-1} および E は対角行列で、その j 番目の要素はそれぞれ $1/\zeta_j$ および E_j である。ここで ζ_j および E_j は j 番目の基準振動のまきつ定数および

び弾性率である。他の量はすべて稀薄溶液の理論のところで定義した。このような理論では定常流応りがおよび複素弾性率については第23, 24式の形の式が成り立ち、緩和時間分布のみが稀薄溶液の場合と異なることになる。緩和時間は ω^{-1} および E を与えることにより決定される。この与え方に2つの代表的なものがある。

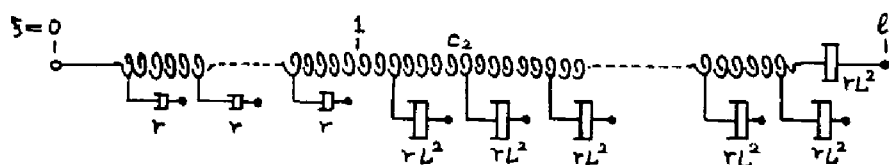
そのひとつは、²⁶分子鎖のからみあいの結果弾性率には変化はなく、よこす係数のみが基準振動のモードごとに異なるとするもので、最も単純な与え方は ζ を定数として

$$\begin{aligned} \zeta_p &= \zeta_0 & p=1, 2, \dots, R \\ \zeta_0 &= \zeta & \zeta = R_0+1, R_0+2, \dots, N \end{aligned} \quad (37)$$

とするものである。ここで粘度の分子重依存性(第33式)および $M_e \equiv 2M_0$ という2つの実験結果を用いると次の関係が適当であることがわかる。

$$\begin{aligned} R_0 &= M/2M_0 \\ \zeta_0 &= R_0^{2.7} \end{aligned} \quad (38)$$

この結果は Ferry に負うもので通常は修正 Rouse 理論と呼ばれる。この理論によって緩和時間の分布函数のおおよその形があらわれ得る。この理論とほとんど同じ内容を現象論的模型で記述して緩和スペクトルの形のもう少し細部まで表現できるようにしたのが Marvin の理論²⁷である。この模型は第2図に示すもので1本のバネ(コンプライアンス c_1)の



第2図 Marvin の模型

後には等間隔に多数のガウシアン分布をつけたものである。バネに $2L$ 、2可動端を原点($x=0$)、固定端を $x=l=M/M_0$ とし、 $x=1$ を境にして $x<1$ の範囲ではばねの定数を r 、 $x>1$ では rL^2 とする。お度の分子量は x の関数および $M_0=2M_c$ という実験事実を用いると諸定数が定まり、緩和率に次式で与えられる。

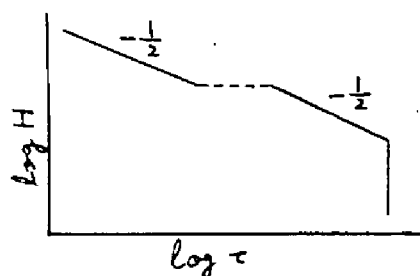
$$G^*(\omega) = \frac{r_1}{c_2} \frac{\tanh P_1 + L \tanh P_2}{1 + L \tanh P_1 \tanh P_2} \quad (39)$$

$$\text{ただし } P_1 = \sqrt{i\omega c_2 r}, \quad P_2 = P_1 L, \quad P = P_2(l-1)$$

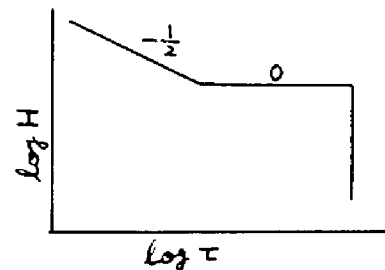
$$L = M/M_c, \quad c_2 = M_0/2LkT$$

$$L^2 = (\beta^2 - 1)/(l-1), \quad r: M=M_c \text{ のときの粘度}$$

ここでレオロジータ的な実験値を用いねば定まらぬ量は M_c および r のみであり、実験との比較の結果より時間域における力学的挙動がよく表現される。この理論については第7章および第9章で定量的な面から批判検討を行なうことにする。第39式のようにからみあいの効果をまとめた定数のみにかぶせる理論の特長的な結果は緩和スペクトルの長時間端に勾配 $-1/2$ の領域が出現することである(第3図)。この意味でChompffの最近の理論²⁸もこのグループに入れられよう。



α 修正 Rouse 理論



β 林の理論

第3図 緩和時間の分布函数の模式図

このような理論に対して、からみあいの影響がまさしく係数のみならず弾性率にもあらわれるとする考え方があつた。林の理論²⁹はこのような考え方に従うものである。問題にしてこの分子が運動する際に媒体(他の高分子鎖および溶媒)がこの分子と協同的に動く。この際波長の長い運動(すなわち小さい)に対しては多くの分子が協同的に動くと考え、次のように仮定する。

$$\zeta_p = 3 (M/PM_e)^{2.5} \quad M/M_e > P \quad (40a)$$

$$\zeta_p = E (M/PM_e) \quad M/M_e > P \quad (40b)$$

ただし E は $M/M_e < P$ に対するまさしく係数および弾性率である。このうち第40b式は Bueche の粘度の理論³³からある程度理解できるが、この式はいまのところ充分な根拠の知られていない、やや任意的な関係である。

この理論による緩和率 H の式は、次の式で与えられる。

$$H(\tau) = (cRTk/M_0) (\tau/\tau_d)^{-1/2} \quad \tau_d < \tau < \tau_c \quad (41a)$$

$$= cRTk/3.5 M_e \quad \tau_c < \tau < \tau_0 \quad (41b)$$

$$= 0 \quad \tau < \tau_d, \tau > \tau_0 \quad (41c)$$

$$\tau_c = M_e / [M_e - M_0 + M_0 \ln(M/M_e)] \approx 1$$

$$\tau_c = (M_e/M_0)^2 \tau_d, \quad \tau_0 = (M/M_e)^{2.5} \tau_c$$

ここで M_0 はセグメントの分子量、 τ_d は最短緩和時間である。実験値を用いなければ定まらないレオロジー的量は M_0 および τ_d (あるいは τ_0 、あるいは τ_c) である。このスベリトルの特長は第3図に示したように長時間端が平坦部に切れていることであつてこの特長は第40b式の仮定に由来する。

以上を示したように高分子濃厚溶液のレオロジーの分子理論は理論

的にかなり粗雑な仮定に立って粗雑に組み立てられている。しかしながらこれらの仮定第37式あるいは第40式は高分子鎖間からみあいに基づく分子間相互作用の性質を正確に把握している可能性がある。これらの仮定が健全な統計力学によって真に分子論的に解消されるより先に第37式および第40式の間の矛盾は実験的に解消されなければならない。これら2つの仮定に基づく理論の結果の実験的な識別は第3図に示す緩和スペクトルの形の差によるものの他に次の方法が可能である。そのひとつは $J_e = \lim_{\omega \rightarrow 0} G'/G''^2$ で定義される定常ずりコンプライアンスの分子量依存性の差によるものである。すなわち

$$J_e \propto M^1 \quad (\text{第37式の仮定}) \quad (42a)$$

$$J_e \propto M^0 \quad (\text{第40式の仮定}) \quad (42b)$$

第2の方法は両方の理論に従ってからみあい点間長さ M_e を実験値から求めその大きさの妥当性を検討することである。 J_e による議論は第7章で、 M_e による検討は第9章で行なうのでここでは詳しくは述べない。

3. 2. 2. 高分子濃度溶液の遅い流れ

上に述べた理論からも定常流応力は計算されるが、その応力は速度勾配にばかりおきかたなく遅い流れの特長を示す。理論にあらわれる定数を κ の函数であるとして遅い流れの特長を出す試みもあるが、³⁰ いまのところ実験値にあうようにパラメータを変えているにすぎない段階である。からみあいの生成消滅を扱う理論では生成消滅の速度が κ に依存しないときには遅い流れに特長的な応力挙動が導かれる。^{31,32} 現在のところ計算上の困難から、このような理論では遅い流れにおける法線応力あるいは

は非ニュートン粘性などが導き得るのみで、その大きさと分子量の関係などは導けない。またこれらの模型はいまのところ単純化されすぎて極限挙動としての線型粘弾性を計算してみると非常に単純な結果を与える。すなわち緩和時間は離散的で高々数値しか存在しない。この方向の研究は分子鎖の力学を直接に扱う点でからみあいの分子論の将来にとっては重要である。しかしながら現時点では実験事実を整理するという当研究にとっては一応不要であるのでここでは述べない。

このほかに高分子濃厚溶液の粘度のみを対象とする理論がいくつかある。そのひとつは分子鎖のかっみあいによって有効分子量が大きくなると考えるものであり³³、もうひとつは高分子の集合に対し³⁴のいわゆる液体論を適用するものである。³⁴ いずれも同程度に粘度-分子量関係を半定量的に記述できる。粘度のみを問題にする場合どの理論にたつて議論するかは任意である。さらに他の応力成分あるいは線型粘弾性挙動が同一の方法で計算されなければ、これらの模型が高分子の力学像としてもっていい内容は不明である。

第4章 同心円筒型レオメータおよびその他の装置

4.1. 序論

第1章において述べたように、この研究では高分子溶液の流動の際の変形-応力関係を分子論的な機構の水準で理解するための実験事実の集積を行ない、その際に非線型粘弾性と線型粘弾性との関連の追求、線型粘弾性の分野に属する方法の非線型粘弾性の分野における活用などを行なう。このような研究を実行するためには比較的多種類にわたるレオロジー的な測定が必要である。当研究では定常ずり流動におけるずり応力および法線応力、通常の複素弾性率、および定常流下における複素弾性率の測定を行なう。この章ではこれらの測定に用いる装置、その測定方法などについて一括して述べる。法線応力の測定に用いるのは平行円板型レオゴメータであり、その他の3種の測定に用いるのは同心円筒型レオメータである。装置はいずれも田村、倉田、小高および岩本によって製作されたもので、法線応力およびずり応力の測定についてはすでに小高等がくわしく報告している³⁵。これらのいわゆる定常流応力の測定については、後で必要になる結果のみを記すことにして、この章ではおもに定常流下での複素弾性率の測定の可能性を調べる目的で同心円筒型レオメータによる振動実験について重点的に述べる。

各論に入るまえに、この研究で用いられる流れの様式について説明しておく。平行円板型レオゴメータにおける試料の流れの様式は円筒のわじりであり、同心円筒型レオメータにおける流れは、2重円筒間における回転方向のずり、すなわち Couette の流れであって、いずれも均質

な流れではない。しかしながら 2.2.1 で述べたように、試料の微小体積に対しては、流れが均質とみなし得るような座標系をとることができる。上述の 2 つの流れは微小体積に対しては均質なすり流動であって、流線方向を x_1 とする右手単位直交系における速度 (v_1, v_2, v_3) が次式であらわされるように座標系をえらぶことができる。

$$v_1 = ax_2, \quad v_2 = v_3 = 0 \quad 1)$$

$$\text{ここで} \quad a = \kappa \text{ (時間に依存しない)} \quad 2)$$

である流れは定常すり流動である。この流れにおける応力テンソル σ の、この座標系に対する成分を σ_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) と記す。このほかに

$$a = \alpha \omega \cos \omega t \quad 3)$$

$$a = \kappa + \alpha \omega \cos \omega t \quad 4)$$

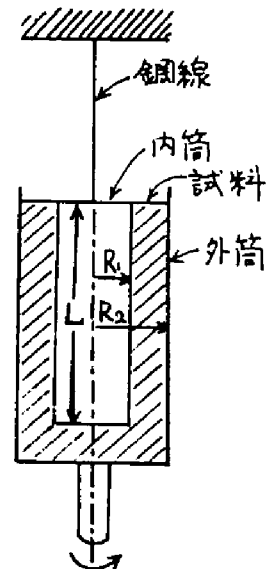
で与えられる流れがそれぞれ、複素弾性率および定常流複素弾性率の測定に用いられる。ただし κ, α, ω は時間に依存しない量で $\alpha \ll 1$ である。

4.2. 同心円筒型レオメータ

4.2.1. 構造および性能

この装置は主要部に関しては略図を第1図に示すが通常の同心円筒型粘度計と同じである。すなわち主要部は試料容器になっている円筒(外筒)と、この中に同心的に鋼線で作られた円筒(内筒)とでできており、外筒は強制的に駆動される。

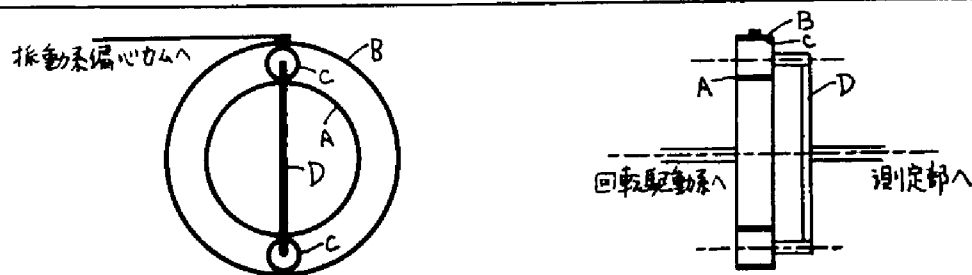
試料容器は恒温槽の中にとりつけら



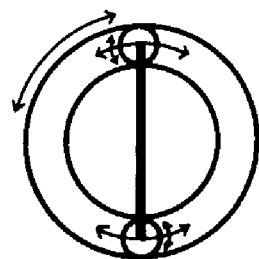
第1図 同心円筒型レオメータ

れており、恒温槽には7リットルの槽で温度調節したエチレングリコールを循環させる。エチレングリコールの温度は室温より約20℃下から、50℃までの任意の温度にすることができ、試料の温度は±0.2℃の誤差で恒温にすることが出来る。

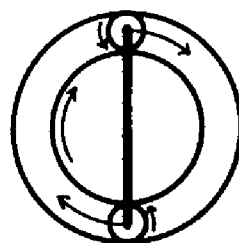
駆動部は回転用および振動用のモーターと変速機および回転と振動の合成を行なう歯車の系でできている。回転用および振動用の駆動部は各々 1/4 馬力のモーター、8段(各段 1:3 の変速率)の有段変速機および変速率が3倍にわたる無段変速機で構成される。振動部に関しては、変速を完了した段階で偏心カムで回転を振動にかえる。回転-振動の合成部分は第2図に示すような歯車系でできている。ここでAは回転系の最終段階であり、Bは振動系の最終段階である。またCは測定部に直結する。まずAのみが回転するときはCはBの内部に沿って回転し、軸Dは回転する。またBのみが振動するときは、CはAの外側に沿って振



(a) 構造



(b) 振動



(c) 回転

第2図 回転-振動の重畳の機構

動し D は振動する。A が回転しかつ B が振動するとき、D においては両者が合成されることになる。結局外筒の駆動にはつぎの 3 つの型が可能である。

- i) 定常的回転 ($1.24 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^1$ rps)
- ii) 正弦的振動 ($4.5 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^1$ cps)
- iii) 回転振動すなわち i) と ii) の重ねあわせ

これらはそれぞれ前節の式 2, 3, 4 式の様式の流れに対応し、定常すり流動のすり応力、複素弾性率および定常流複素弾性率の測定に用いられる。

種々の量の検出はつぎのように行なわれる。まず駆動部について、定常回転の回転数および振動数はいずれも回転計で測定する。外筒の振幅は直接測定するが、振動の際の外筒の偏位は偏心カムに直結した差動変圧器で電圧として検出される。内筒の偏位は内筒上部に直結した差動変圧器で検出される。差動変圧器からの電圧は定常回転の際には電圧計で、振動の際には陰極線オシロスコープで測定される。

装置主要部の大きさ、鋼線の剛性率長、および内筒の慣性モーメント I を第 1 表に示す。このうち I および長については慣性モーメント既知の物体を用いて自由振動法で長を求め、その長を用いて I を求めた。

4.2.2. すり応力の測定

前節第 1, 2 式で定義されるすり流動の際のすり応力 σ_{12} の測定は同心円筒型レオメータの最もポピュラーな

第 1 表 同心円筒型レオメータの諸定数

内筒半径 R_1	19.0 mm
外筒半径 R_2	20.0
内筒液浸長 L	150
鋼線ねじれ定数 k	$1.015 \times 10^5 \sim 1.578 \times 10^5 \frac{\text{dyne-cm}}{\text{rad}}$
内筒の慣性モーメント I (差動変圧器を含む)	$3.314 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{cm}^2$

用法である。これは定常流粘度 η ($=\sigma_{12}/\dot{\gamma}$) の測定とあなじことであるので、この型の装置が同心円筒型粘度計と呼ばれることがある。さて円筒の中心を z 軸とする円筒座標 (r, φ, z) において $r \rightarrow x_1, \varphi \rightarrow x_2, z \rightarrow x_3$ のように方向を定めると、定常的回転(前節1の回転)に対しては局所的にずり流動(第1, 2式)が達成される。この際におよび σ_{12} は r に依存する。外筒の回転角速度を Ω , 内筒に働くトルクを M とするとニュートン流体に対しては、内筒面($r=R_1$)における速度勾配 $\dot{\gamma}$ に対応するずり応力 σ_{12} は次式で与えられる。

$$\sigma_{12}(R_1) = M / 2\pi R_1^2 L \quad (5)$$

$$\eta(R_1) = 2R_2^2 \Omega / (R_2^2 - R_1^2) \quad (6)$$

ただし R_1, R_2 は内筒および外筒の半径, L は内筒の液浸長である。非ニュートン流体に対しては、第6式で計算した量は正しい $\eta(R)$ を与えないので補正が必要である。補正法としてはKrieger-Maronの単一内筒法³⁷を用いる。第6式左辺の量を η_a と記すと正しい η の値は次式で与えられる。

$$\eta = \eta_a [1 + k_1 \Delta + k_2 \Delta^2] \quad (7)$$

$$\Delta = d \log(\eta_a / \sigma_{12}) / d \log \sigma_{12}$$

$$k_1 = (\alpha^2 - 1)(1 + 2 \ln \alpha / 3) / 2\alpha^2, \quad k_2 = (\alpha^2 - 1) \ln \alpha / 6\alpha^2, \quad \alpha = R_2 / R_1$$

このほか末端効果の影響などの問題もあるが、定常流粘度の測定はレオリジーの測定上最も進んだ分野で、多くの参考書もある³⁶ので述べない。第1表に示された大きさの装置では、 $1 \sim 10^4$ poise 程度の粘度の測定上問題になる点はない。

4.2.3. 複素弾性率の測定³⁸

測定の原理: 外筒を角速度 ω で振動させた場合、試料、内筒および銅線で構成される力学系の運動は第1, 3式の流れに対応するずり応力すなわち複素弾性率 $G^* = G' + iG''$ と関係づけられる。この関係は Markovitz³⁹によって求められた。いま内筒の振幅の外筒の振幅に対する比を P 、両筒の振動の位相差を φ とすると、次式が成立する。

$$1 - (\cos \varphi + i \sin \varphi)/P + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n (P\omega^2/G^*)^n \times \\ [(I - k\omega^2)A_n/P + B_n] = 0 \quad (8)$$

ただし P は試料の密度である。また A_n および B_n は装置定数で、はじめの数値は次式で与えられる。

$$A_1 = (R_2^2 - R_1^2)/4\pi L R_1^2 R_2^2, \quad B_1 = (R_2^2 - R_1^2)^2/8R_2^2 \\ A_2 = [4\ln(R_2/R_1) + (R_2/R_1)^2 - (R_1/R_2)^2]/32\pi L \\ B_2 = [(R_2^2 - R_1^2)(R_2^4 - 5R_1^2 R_2^2 - 2R_1^4) + 12R_1^2 R_2^4 \ln(R_2/R_1)]/92R_2^2$$

この研究に用いた装置に対する、これらの値はつぎのとおりである。

$$A_1 = 1.432 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-3}, \quad B_1 = 4.75 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \\ A_2 = 2.39 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}, \quad B_2 = 2.80 \times 10^{-6} \text{ cm}^4$$

高次の定数 A_3, B_3 などは非常に小さく、この研究で問題にする程度は高粘度の試料に対しては第8式の級数は $n=2$ までとれば充分と考えられる。

振幅比 P および位相差 φ は次のようにして求められる。差動変圧器で検出された外筒の偏位を陰極線オシロスコープの X 軸に、内筒の偏位を Y 軸にいれる。オシログラフ上の X, Y の最大値から P が求められる。またそのリサーチ領域の面積を $[A]$ 、 X, Y 軸に平行な辺をもつ長方形の面積を $[A']$ とすると φ は次式で計算できる。

$$|\sin \Phi| = (4/\pi)((A)/[A])$$

9)

予備実験：上述の原理によって複素弾性率が測定し得るためには外筒および内筒が正しく正弦的に振動することが必要であるが、これはオシログラフ上の波形をみて確認できる。通常の実験の際には上述のリージュ図形が正しい楕円になることもときどき確認すればよい。本格的に粘弾性流体の実験を始める前に次の2つの予備実験を行なった。そのひとつはニュートン流体による測定で、この実験によって第8式の級数の $n=2$ までをとっただけでよいかどうかを知ることができる。第2の予備実験は粘弾性流体の測定値に対する外筒振幅の影響を調べることである。

ニュートン流体に対し η は ω の粘度を η とすると、 $G' = \eta \omega$, $G'' = \omega \eta$ であるから第8式の級数の第2項までをとると

$$\begin{aligned} & [(A_1 I + B_1 \eta \omega^2 - k A_1) / \eta] \\ & = \omega \sin \Phi / p \quad (10a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & [(A_2 I + B_2 \eta \omega^2 - k A_2) p / \eta^2] \\ & = 1 - \cos \Phi / p \quad (10b) \end{aligned}$$

したがってニュートン流体に対しては、 $\omega \sin \Phi / p$ および $1 - \cos \Phi / p$ を ω^2 に対してプロットすると直線が得られ、その切片および勾配は第10式で計算できるはずで

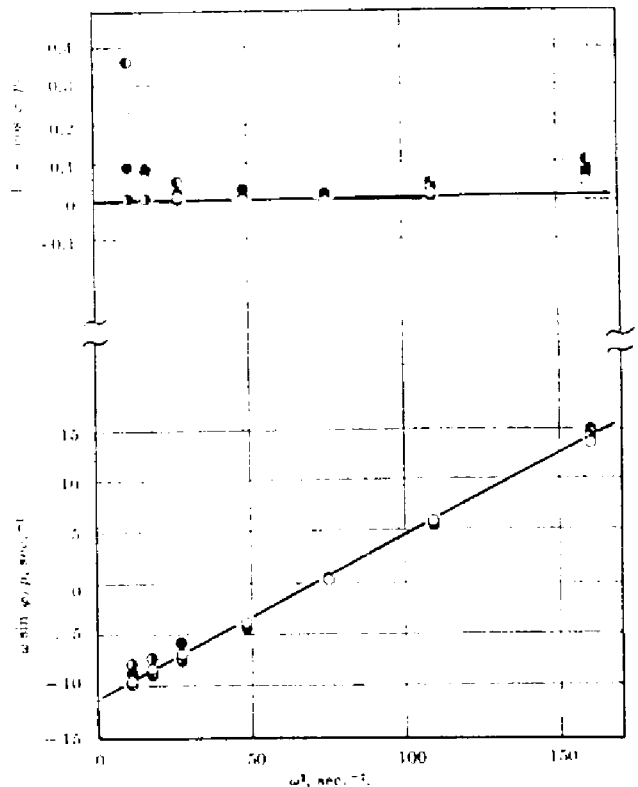
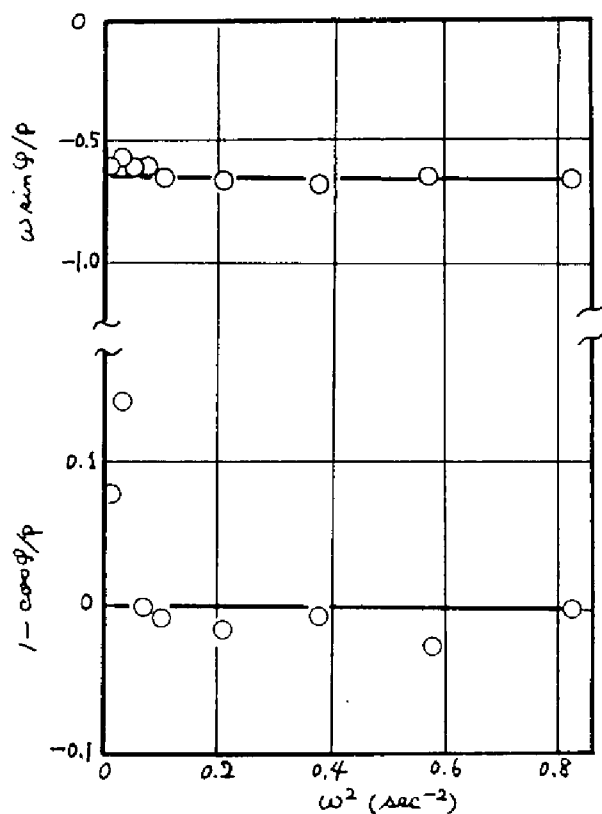


Figure 3. $\omega \sin \Phi / p$ and $1 - (\cos \Phi / p)$ plotted against ω^2 for castor oil at 25° ($\eta = 5.7$ poises). Superimposed rate of shear, $\dot{\gamma}$, in sec $^{-1}$: \circ , 0; \square , 0.162; \triangle , 0.482; \bullet , 1.16. Solid lines: calculated values by eq. 10a.



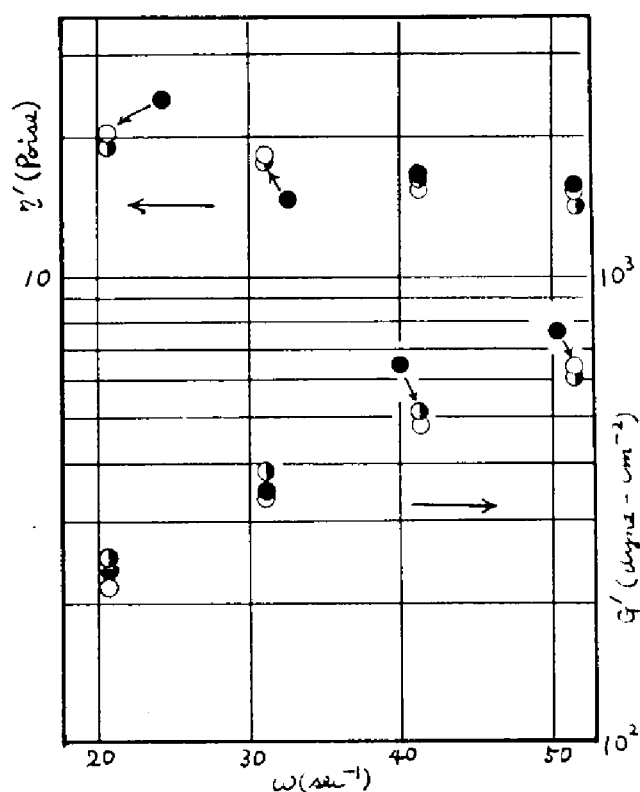
第4図 シリコン油(20°C)による検定

$\eta = 1.22 \times 10^3 \text{ Poise}$
 $l = 6.007 \times 10^6 \text{ dyne-cm/rad.}$
 直線は第10式による。

ある。この実験に用いたニュートン流体の試料はひまし油($\eta = 5.7 \text{ Poise}$, 25°C)およびシリコン油($\eta = 1.22 \times 10^3 \text{ Poise}$, 20°C)である。それぞれの試料に対して、太さを異にする数種の鋼線を用いて測定した。その代表的な結果を第3図および第4図に示す。第3図の白丸印はひまし油に対して $l = 2.25 \times 10^6$ の鋼線を用いた結果であり、第

4図はシリコン油に対して $l = 6.007 \times 10^6$ の鋼線を用いた結果である。図には $\omega \sin \phi/p$ および $1 - \cos \phi/p$ が ω^2 に対し

で記してある。また図中の直線はこの値を用いて第10式により計算したものである。いずれの図でも $\omega \sin \phi/p$ と ω^2 の関係は理論値とよく一致する。一方 $1 - (\cos \phi/p)$ に関しては一致する範囲が比較的限られるが、第3図では $150 > \omega^2 > 30$ 、第4図では $\omega^2 > 0.05$ の範囲ではよく一致する。結局第10式の α, β 両方が成立する領域は試料の粘度と鋼線の剛性率で与まるので、広範囲の ω に対して複素弾性率を得るためには多数の鋼線を用いて測定を行ない、充分精度よく測定できる範囲を選択しなければならない。



第5図 振幅依存性

ポリスチレン-トルエン溶液, 10%, 20°C.
外筒振幅 (radians)

●, 1.08×10^{-2} ; ◐, 1.58×10^{-2} ; ○, 2.42×10^{-2}

が 2.4×10^{-2} rad. 以下のときには外筒振幅の大きさは測定結果に影響しないことがわかる。

4.2.4. 定常流複素弾性率の測定

測定の原理: 定常的回転と振動を重ねた駆動IIIに対しては速度勾配は第4式で与えられる。この場合には内筒は定常的回転によって一定の角度だけねじれ、そのまわりで振動する。この際に回転速度があまり小さくなく、また振動が小振幅の正弦振動であるとする、内筒は外筒と同じ振動数で正弦的に振動する。したがって両円筒の振動部分のみに着目すればこの場合にも4.2.3の場合と同様に振幅比 P および位相角 φ を測定することができる。これらの値を用いて第8式によって一

つぎに粘弾性流体を用いて測定したときに、外筒の振幅の大きさが結果に影響を及ぼすか否かを調べた結果を第5図に示す。この図に示すのはポリスチレン ($M_v = 1.57 \times 10^6$) の 10 wt% トルエン溶液について3種類の外筒振幅 (1.08×10^{-2} , 1.58×10^{-2} , 2.42×10^{-2} rad.) を用いて測定した動的弾性率 G' および動的粘性率 η' である。図から明らかなように外筒振幅

定速度勾配にで流動している流体の複素弾性率を計算することが出来る。この量は第1, 4式で定義された流れのずり応力の振動部分に対応する。第4式の流れにおいて、速度勾配の振動部分と、応力の振動部分の間には、 $\alpha \ll 1$ かつ $\alpha \ll 1$ であれば線型的な関係のあることが現象論的に証明される。このようにして求められる複素弾性率を定常流複素弾性率と呼び $G^*_{\omega} = G'_{\omega} + iG''_{\omega}$ と記すことにする。この量は角周波数 ω のみならず、定常流の速度勾配にも依存する。

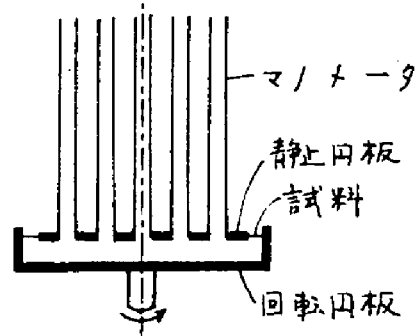
予備実験： 複素弾性率の測定にくりて定常流複素弾性率の測定の際に特に問題になる点のひとつは外筒の振動部分が正しく正弦的であるかどうか、機械の問題であり、その第2の点は内筒の振動が正弦的であるかどうかという問題である。後者は線型性の条件が、第4式の流れにおいては、第3式の場合の条件 $\alpha \ll 1$ のほかに $\alpha \ll 1$ をも含むということに関連しており特に非ニュートン粘性の著しいもので問題になる。これらの振動の正弦性の問題は4.2.3.の場合と同様にオシログラフのリワイジユ図形から確かめることが出来る。歯車のかみあわせなどに関して不精確な点がない限り外筒は正弦的に振動し、第2図に示した合成の機構はうまく働く。また内筒の振動に関して正弦性にくずれれる例にはいまのところ出あわない。高分子溶液程度の非ニュートン性を示す流体に対しては α がかなり大きくなるまでこの点は問題にならないであろう。

定常流複素弾性率の測定精度は一般に通常の複素弾性率のものより低い。その程度などを知る目的で、ニュートン流体を用いた予備実験を行なった。ニュートン流体に対しては $G'_{\omega} = 0$, $G''_{\omega} = \omega^2$ であるから、第

10式は定常的な回転の有無にかかわらず同じ形で成立するはずである。ひまし油を用いた実験の結果を第3図(45頁)に示す。この図において白丸(○)印は前述のように $\kappa=0$ に対する結果である。他のマークは異なる定常角速度と配位に対応している。これらの点の理論値からのはずれの程度およびばらつきの程度は $\kappa=0$ の場合と同じであり、また κ の変化にともなう系統的な誤差はみられない。したがって適当な周波数の範囲において G_{κ}^* の測定は G^* の測定と同程度に可能である。ただし κ の大きい場合は細い銅線はぬいてしまうので測定に用いることはできず、また低周波数域では太い銅線では内筒の偏位が過小で検出できない。このため G_{κ}^* は κ が大きく、 ω の小さい領域では測定できない。

4.3. 平行円板型レオゴメーター^{35,40}

法線応力の測定に用いたのは平行円板型レオゴメーターである。この装置については小高等がくわしく報告している³⁵で、ここでは詳しくは述べない。装置の主要部は第6図に示すように2枚の平行円板でできている。下の円板は試料容器をかねており、定常的に回転する。上の円板は静止しており、ところどころに小さな穴があってその上にガラス管が立ててある。この中の液柱の高さを用いて、試料が静止円板におよぼす圧力が測定される。



第6図 平行円板型レオゴメーター

この装置における流れは微小体積

に關しては第1, 2式で与えられる。円板の回転軸を z 軸とする円筒座標において θ, r 方向がそれぞれ x_1, x_2, x_3 方向に対応する。この場合の速度勾配は r の函数で、次式で与えられる。

$$\kappa = r\Omega / l \quad (11)$$

ただし Ω は回転角速度、 l は円板間の距離である。静止円板におよぼされる圧力を P とすると、 P は応力テンソルの成分と次の關係にある。

$$-\partial P / \partial \ln r = \sigma_{11} - \sigma_{33} + 2(\sigma_{22} - \sigma_{33}) / \partial \ln r \quad (12a)$$

応力が κ のみで定まることを考慮すると、第11式を用いて、第12a式はつぎのようになる。

$$-\partial P / \partial \ln r = \sigma_{11} - \sigma_{33} + 2(\sigma_{22} - \sigma_{33}) / d \ln \kappa \quad (12b)$$

平行円板型レオゴメータでは結局第12b式で与えられる法線応力の組みあわせが測定される。以後この量を平行円板型レオゴメータで測定した法線応力と呼ぶ場合もある。

第5章 高分子溶液の副法線応力

5.1. 序論

粘弾性流体の定常ずり流動の際の応力のうち、測定上の問題が残っているのは、最も小さい法線応力差すなわち流れの方向に垂直な2方向の法線応力の差 ($\sigma_{22} - \sigma_{33}$) である。これを Huppeler⁴¹ にならって、副法線応力と呼ぶことにする。これに対して応力差 ($\sigma_{11} - \sigma_{22}$) を主法線応力と呼ぶことにする。法線応力 σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} のうち2つが独立であるから、独立成分は ($\sigma_{22} - \sigma_{33}$) と ($\sigma_{11} - \sigma_{33}$) であるとしてもよいが、上述のように選ぶ方が現象論の式が単純な形になって便利である(第2章, 第47, 48式参照)。法線応力の研究の初期の段階において Weissenberg は副法線応力が0であると仮定⁴²し、その後これを支持するような実験結果も得られた。しかしながら測定技術の多様化にともない、副法線応力は0ではないという結果もあらわれ、現在完全に一致して認められているのは副法線応力が主法線応力にくらべて小さいという程度のことである。

この問題を最初に整理したのは Markovitz² である。彼は次の量

$$m = (\sigma_{22} - \sigma_{33}) / [(\sigma_{11} - \sigma_{22}) + (\sigma_{22} - \sigma_{33})] \quad (1)$$

を用いて副法線応力の大きさの程度をあらわした。この量は速度勾配 $\dot{\gamma}$ の函数であるが、 $\dot{\gamma}$ の変化と共に大きく変化する量ではない。いままでに用いられた m の測定法はつぎの4つに大別できる。

A. 円錐-円板(あるいは円錐-円錐, 平行円板)型シオゴメーターの静止円板(円錐)末端の圧力を測定する方法:^{35, 43, 44, 45, 46} これらの装置の静止円板(円錐)の末端におけるずり平面に垂直な圧力と外気圧の差を

ΔP とするとつぎの関係がある。

$$-\Delta P = \sigma_{22} - \sigma_{33} \quad 2)$$

この関係から副法線応力を評価するには、静止円板(円錐)に試料が及ぼす圧力を中心からの距離をかえて測定し末端まで外挿する。末端近くの流れは比較的複雑で、中心近くと同様なずり流動を末端近くで実現するには特別のくふうが必要である。この方法で得られた m の値は比較的小さい場合が多い。

エ. 2種類のレオゴニオメータによる測定値を用いて、主法線応力を消去する方法：^{2, 45, 47, 48.} 平行円板型レオゴニオメータおよび円錐-円板型レオゴニオメータによる法線応力の測定値を (PP) , (CP) と記すと、これらは、次式で与えられる。

$$(PP) = (\sigma_{11} - \sigma_{22}) + (1 + \kappa d/d\kappa)(\sigma_{22} - \sigma_{33}) \quad 3)$$

$$(CP) = (\sigma_{11} - \sigma_{22}) + 2(\sigma_{22} - \sigma_{33}) \quad 4)$$

また同心円筒型レオゴニオメータによる測定値からは適当な近似で主法線応力のみが測定できる。すなわちこの装置による測定結果を (CC) と書くと

$$(CC) = (\sigma_{11} - \sigma_{22}) \quad 5)$$

これらはいずれも速度勾配 κ の函数として得られる。したがって第3, 4, 5式から適当に2組をとって $(\sigma_{11} - \sigma_{22})$ を消去すれば $(\sigma_{22} - \sigma_{33})$ のみを含む方程式が得られる。そのうち現在までに用いられた組みあわせはつぎの2つである。

$$(CP) - (PP) = (1 - \kappa d/d\kappa)(\sigma_{22} - \sigma_{33}) \quad 6)$$

$$(CP) - (CC) = 2(\sigma_{22} - \sigma_{33}) \quad 7)$$

この2つの式の左辺は測定値 η にの函数であるから、これらの式から副法線応力を求めることができる。この方法で求められた η の値は一般に、比較的大さい。

C. 2重円筒間の軸方向の流れを用いる方法：^{41,49.} 2重円筒間の軸方向の流れにおいて内壁($r=R_1$)と外壁($r=R_2$)の圧力差を ΔP とすると、つぎの式が成立つ。

$$\Delta P = \int_{R_1}^{R_2} (\sigma_{22} - \sigma_{33})/r \cdot dr \quad (8)$$

したがって流動曲線の知識があれば r と η の関係がわかるから $(\sigma_{22} - \sigma_{33})$ と η の関係を求めることができる。この方法は解析が面倒であるが、単独の方法で $(\sigma_{22} - \sigma_{33})$ が求められしかも外押を要せず境界条件のありまいたもないという利点がある。実験例はエポキシ樹脂性高分子を扱ったものであるが、多くの系にわたっては η は約2.5の程度であり、ときには0.4に達する系もある。

D. 流れの方向を光軸とする流動複屈折の測定による方法：⁵⁰ この方法は流体内部に弾性的ひずみを仮定し、そのひずみが流動複屈折によって検出されることを、その内部ひずみの積内積が応力積内積と一致するという仮定から流動複屈折によって法線応力が求められる。この方法は主法線応力に関しては正しい結果を与えることが実験的に確認されているが副法線応力に関しては正しい結果を与えるという保証はない。この方法で得られた η の値は多くの高分子溶液については0.5酸化バナジウムゾルについては有限である。

以上の方法によって今までに高分子溶液に対して得られた η の値を第1表にまとめる。注目すべきことは、これらの方法のうち、Bの方法

すなわち2種類のレオゴニオメータを用いて主法線応力を消去する方法では m とし $0.3 \sim 0.5$ の値が得られ、他の方法ではほとんどの高分子溶液に対し 0.2 以下の値が得られていることである。このような差は同一試料について異なる方法で測定が行なわれた場合にもみられ

方法	装置または流れの様式	試料	m	注	文献
A	円錐-円板型レオゴニオメータ	石けんゲル	0		43
		ポリイソブチレン-2塩化ベンゼン	$m > 0$	$r = 0.85 R^2 P_z = 0$	44
		ポリイソブチレン *a デカリン	$\sim 0.1^*$		45
		ポリメタクリル酸メチル *b フタル酸ジメチル *b	$\sim 0.1^*$		45
	円錐-円板型レオゴニオメータ	ポリイソブチレン- テトラリン	0		46
	平行円板型レオゴニオメータ	数種の高分子溶液	0	"more probable than 1/2" と言っている。	35
B	円錐-円板型レオゴニオメータ および	ポリイソブチレン- デカリン	0.5		2
	同心円筒型レオゴニオメータ	ポリイソブチレン *c セタン	0.4		47
	円錐-円板型レオゴニオメータ および	ポリイソブチレン *c セタン	0.5	m は K に依存する 0.5 は $K \rightarrow 0$ の値	47, 48
		ポリイソブチレン *a デカリン	$\sim 0.3^*$		45
	平行円板型レオゴニオメータ	ポリメタクリル酸メチル *b フタル酸ジメチル	—	定常流下で試料が 不均質となり測定不能	45
	円筒中の軸方向の流れ	ポリビニルアルコール 水	$\sim 0.6^*$	主法線応力の評価面に 疑問あり。	49
C	同心円筒間の軸方向の流れ	高分子稀薄水溶液	$0.065 \sim 0.20$		41
D	流動粘度計法	高分子溶液数種	0		50
		5酸化ババニウムゲル	$m \neq 0$		50
E	平行円板型レオゴニオメータ および流動粘度計法	高分子溶液数種	$ m < 0.1$	$K \rightarrow 0$ における値	当研究

*a 同一試料

*b 同一試料

*c 同一試料

* グラフから筆者が推算

第1表 副法線応力の測定例

る(第1表, *印参照)。したがって m の実験値の不一致の原因は試料間の差にあるのではなく、むしろ測定法にあると考えるのが妥当である。

いずれの方法も、方法自体が未知の系統的誤差を持つという可能性がある。したがってその誤差の原因を知らない限り、現在の方法で測定精度をあげて m の正しい値に到達することは困難である。現状では副法線応力測定のための方法をできるだけ多く見出し、原理を豊にする多くの方法で副法線応力を測定し、その結果の多数決によって m の大きさについてこの一応の結論を下すのが最も着実なやり方であろう。

このような観点から、この章では新しい副法線応力の測定法による測定結果について述べる。さらに2.2.4.において示したように遅い定常流の際の応力と線型粘弾性の複素弾性率の間には一定の関係が存在する。この関係を用いて平行四板型レオグロメータによる法線応力の測定と同心円筒型レオメータによる複素弾性率の測定によって、副法線応力を求めることができる。

5.2. 実験

5.2.1. 装置および方法

第2章の第49式によれば、流体に対し2は一般的に次式が成立する。

$$\lim_{\kappa \rightarrow 0} (\sigma_{11} - \sigma_{22})/\kappa^2 = \lim_{\omega \rightarrow 0} 2G'/\omega^2 \quad 9)$$

$$\lim_{\kappa \rightarrow 0} \sigma_{12}/\kappa = \lim_{\omega \rightarrow 0} G''/\omega \quad 10)$$

このうち第9式を、平行四板型レオグロメータで測定される法線応力の値(第4章, 第12名式)と組みあわせるとつぎの関係が得られる。

$$\lim_{\kappa \rightarrow 0} (\sigma_{22} - \sigma_{33})/\kappa^2 = (1/3) \left[\lim_{\kappa \rightarrow 0} (\tau^{OP}/\kappa^2) - \lim_{\omega \rightarrow 0} (2G'/\omega^2) \right] \quad 11)$$

第9~11式の右边はすべて実験できるから、これらの式を用いて γ が充分小さい場合の定常流応力のすべての成分を知ることができる。第11式による副法線応力の評価は前節の分類によればBの方法に属する。ただし第11式による評価が可能なのは、 γ' および γ'' がそれぞれ ω' および ω'' に、また $(-\partial P/\partial \ln r)$ および σ_{12} がそれぞれ γ' および γ'' に比例するような流れの領域に限られる。以上がこの実験の原理である。

実験には、法線応力の測定には平行平板型シオゴメーターを用い、 γ り応力および複素弾性率の測定には同心円筒型シオメーターを用いた。測定温度は特にことわらない限り30℃である。上述の原理によつて副法線応力を評価するために横軸に γ および ω を同じ尺度でとり、これらに対し $(-\partial P/\partial \ln r)$, σ_{12} , $2\gamma'$, γ'' を同一の尺度で記入して $(-\partial P/\partial \ln r)$ と $2\gamma'$ および σ_{12} と γ'' の比較を行なった。

5.2.2. 試料

測定に用いた試料は種々の高分子の濃厚溶液および稀薄溶液である。その濃度などは第2表に一括して示した。このうちでPS-AおよびPS-DOPは第6~8章の分類によれば稀薄溶液の挙動を示し、その他のものは濃厚溶液の挙動を示すものである。稀薄溶液のうちPS-Aは良溶媒系、PS-DOPは貧溶媒系である。溶液の調製は、

記号	高分子	溶媒	濃度
PS-Tol.	ポリスチレン	トルエン	15.0%
PMMA-DEP.	ポリメタクリル酸メチル	フタル酸ジエチル	5.0
PB-X.	ビス-ポリブタジエン	キシレン	10.0
CN-BA.	ニトロセルロース	酢酸-n-ブチル	4.0
PS-A	ポリスチレン	ア12712-111248*	1.0
PS-DOP	ポリスチレン	フタル酸ジオクチル	2.0

*塩素化ジフェニル混合物(Monsanto Chemical社)

第2表 副法線応力の測定に供した試料

PS-T および PB-X については封管中でその他のものについては真空ビン中で約 50°C で行なった。

5.3. 結果および考察

5.3.1 実験結果

測定結果は第 1 ~ 6 図に示した。第 1 図は PS-Tol, 第 2 図は PB-X, 第 3 図は CN-BA, 第 4 図は PMMA-DEP の結果で、これらの系は高分子濃厚溶液である。これらの図には速度勾配 $\dot{\gamma}$ に対して法線応力 $(-\partial p / \partial \ln r)$ およびずり応力 σ_{12} がまた角周波数 ω に対して複素弾性率の実部の 2 倍 $2G'$ および虚部 G'' 成すべて同一

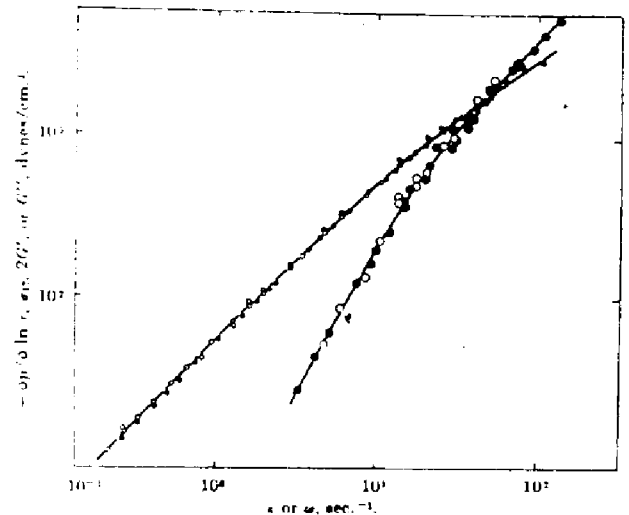


Figure 1. Comparison between steady shear and dynamic mechanical properties of a 15 wt. % solution of polystyrene in toluene at 30°: large black circles, normal stresses measured as $-\partial p / \partial \ln r$ and plotted against rate of shear κ ; small black circles, shear stresses σ_{12} plotted against κ ; large white circles, twofold storage moduli $2G'$ plotted against angular frequency ω ; small white circles, loss moduli G'' plotted against ω .

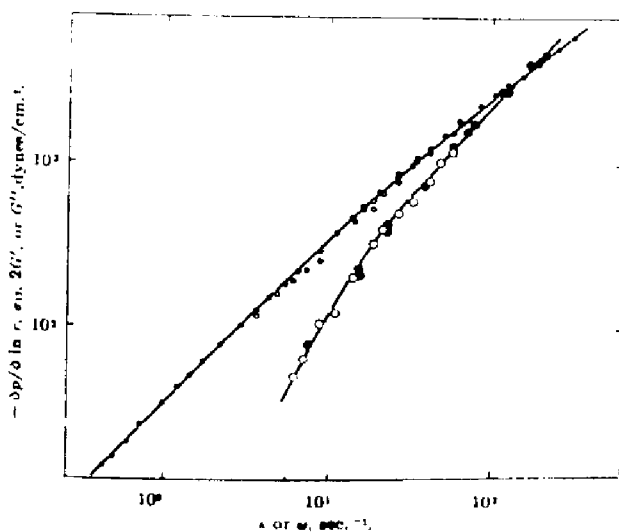


Figure 2. Comparison between steady shear and dynamic mechanical properties of a 10 wt. % solution of poly(cis-butadiene) in xylene at 30°. Four types of circles represent normal stress, shear stress, twofold storage modulus, and loss modulus as in Figure 1.

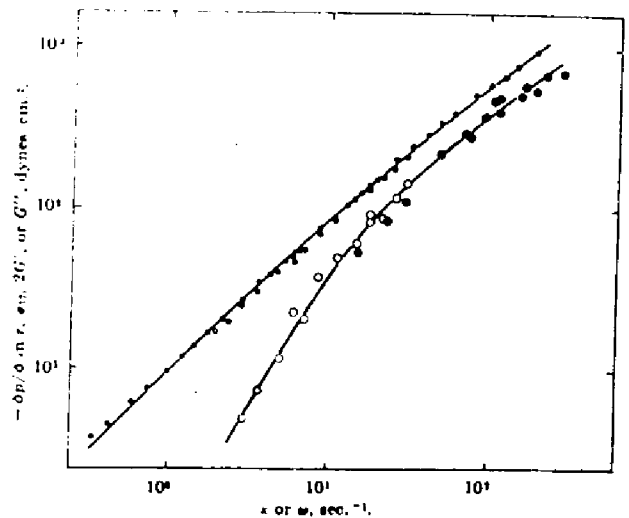


Figure 3. Comparison between steady shear and dynamic mechanical properties of a 4 wt. % solution of cellulose trinitrate in n-butyl acetate at 30°. Four types of circles represent normal stress, shear stress, twofold storage modulus, and loss modulus as in Figure 1.

の尺度で記入してある。また第5図は PS-A, 第6図は PS-DOP, の結果で, これらの系は稀薄溶液である。この2つの図については分子理論との比較がしやすいように, κ に対して $(1/2)(-\partial P/\partial \ln r)$ および $(\sigma_{11} - \kappa\eta_0)$ が, また ω に対して G' および $(G'' - \omega\eta_0)$ が同一の尺度で記入してある。ただし η_0 は溶液の粘度である。

これらの図からつぎのことが

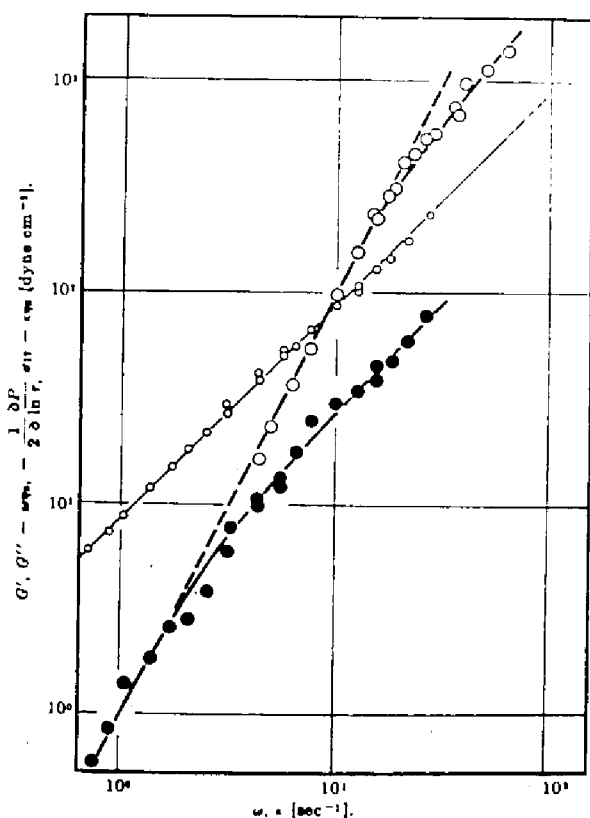


Figure 6. Comparison between stresses in steady shear and dynamic moduli of a 2 wt % solution of polystyrene (F1) in dioctyl phthalate at 20°: thin line, incremental steady shear $\sigma_{11} - \kappa\eta_0$ plotted against rate of shear κ ; large white circles, normal stresses measured as $-(1/2)(\partial P/\partial \ln r)$ and plotted against κ ; small white circles, loss moduli $G'' - \omega\eta_0$ plotted against angular frequency ω ; large black circles, storage moduli G' plotted against ω ; broken line, limiting κ^2 dependence of the quantity $-(1/2)(\partial P/\partial \ln r)$.

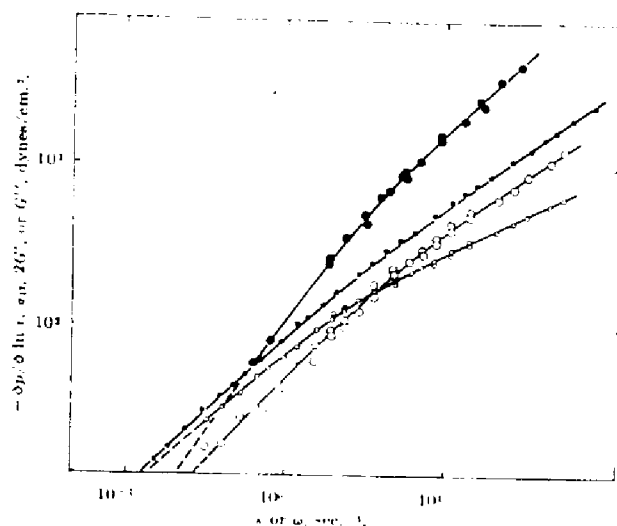


Figure 4. Comparison between steady shear and dynamic mechanical properties of a 5 wt % solution of polymethyl methacrylate in diethyl phthalate at 30°. Four types of circles represent normal stress, shear stress, twofold storage modulus, and loss modulus as in Figure 1.

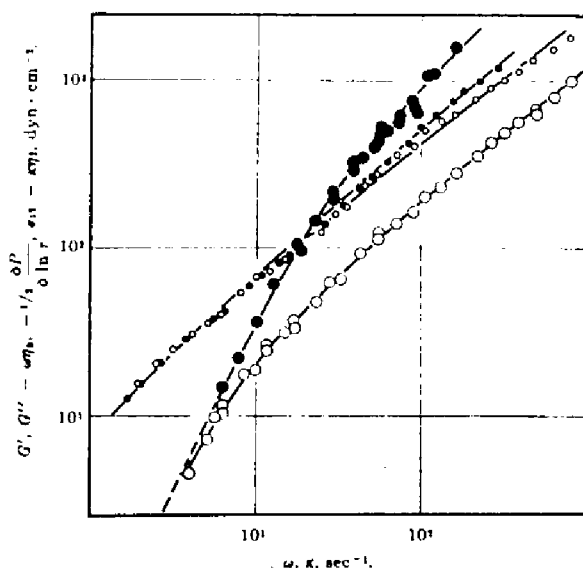


Figure 5. Comparison between stresses in steady shear and dynamic moduli of a 1 wt % solution of polystyrene (F3) in Aroclor 1248 at 25°: small black circles, incremental shear stress $(\sigma_{11} - \kappa\eta_0)$ plotted against the rate of shear κ ; large black circles, normal stress measured as $-(1/2)(\partial P/\partial \ln r)$ and plotted against κ ; small open circles, loss modulus $(G'' - \omega\eta_0)$ plotted against the angular frequency ω ; large white circles, storage modulus G' plotted against ω .

わかる。第4図すなわち PMMA-DEP の場合を除けばすべての ω および κ の小さい範囲でつぎの関係が成立する。

$$\begin{aligned} G' &\propto \omega^2, & G'' &\propto \omega \\ -\partial P / \partial \ln r &\propto \kappa^2, & \sigma_{12} &\propto \kappa \end{aligned} \quad (12)$$

したがってこれらの系に対しては第9～11式の極限值を求めることができる。さらに第12式の比例関係の成立する範囲においては $\omega = \kappa$ の点で比較すると $2G' = -\partial P / \partial \ln r$ であり、また $G'' = \sigma_{12}$ である。この結果および第11式を組みあわせると、これらの系においては κ が充分小さい範囲では副法線応力は非常に小さいことがわかる。測定値のばらつきは $(-\partial P / \partial \ln r)$ および $2G'$ に対していずれも大きくみても $\pm 10\%$ 程度であるから、第11式を参照して、 $|\sigma_{22} - \sigma_{33}|$ の値は $(\sigma_{11} - \sigma_{22})$ の $20/3\%$ を越えることはないであろう。すなわち Markovitz の整理法に従えば PMMA-DEP を除くすべての系に対して、充分な安全さで次式が得られる。

$$|m| < 0.1 \quad (\kappa \rightarrow 0) \quad (13)$$

上の議論において除外した PMMA-DEP に対する測定結果すなわち第4図をみると、この図では第12式に示したような比例関係の成立がみられない。したがって PMMA-DEP の系に対しては第11式の方法による副法線応力の評価はできない。第4図の左端すなわち κ および ω の小さい領域で測定値は第12式の比例関係に近づき、またその領域では $(-\partial P / \partial \ln r)$ と $2G'$ および σ_{12} と G'' は近づいているから、この系においても第12式が成立している可能性もある。ともあれこの系に対しては、さらに $\kappa \omega$ の小さい範囲での測定を行なわなければ m の大きさについての判断はできない。

5.3.2. この章の結論

上述のことから当研究の方法(方法Eとして54頁の第1表に加える)では測定できたすべての高分子溶液に対して副法線応力は主法線応力の10%以下である。この結果は第1表に示されるように比較的多くの研究者の見解と一致する。特に方法Eが原理的には方法Bに属し、結果はBの結果と相反している点は注目すべきであろう。

種々の方法の誤差の原因について考えてみると、方法Aでは静止板末端の流れに関して問題があり、また方法Dは原理自体が正しいか否か不明である。したがってこれらの方法では実験精度をいかにあげても系統的な誤差が生まれる可能性は濃厚である。これに対して方法BおよびCに関しては、実験は極度に困難であるが、系統的誤差の原因は知られていない。しかも方法Bでは m が大きく c では小さいという結果が得られている。したがって方法BあるいはCのいずれかは未知の系統的誤差の原因を含んでいるということができる。いままで方法BとCの結果の判定はできなかったのであるが、当研究の方法Eが原理的にはBに属し、結果はCのそれに近いことを考えるとおそらくCの結果の方が正しいと考えるのが現状では妥当である。

第6章 高分子稀薄溶液の遅い流れ

6.1. 序論

高分子稀薄溶液の線型粘弾性の実験的研究は、以前に Rouse 等⁵¹ によって行なわれたが、系統的に、最近 Ferry 等⁵², Lamb 等⁵³, 田中等⁵⁴ および Philippoff⁵⁵ によって行なわれた。このうち Ferry 等は高粘度の溶媒を用いて、従来濃厚溶液の測定に用いていた装置を用いて、比較的低周波数(0.016-400 cps)で測定を行なった。一方 Lamb 等, 田中等および Philippoff は水晶のぬいれ振動の共鳴を利用した装置を用いて高周波数(数10 Kc); 通常の溶媒を用いた溶液の動的性質を調べた。高周波数における実験では高分子鎖のかたさに基くとみられる予想外の結果が得られたが、Ferry 等の低周波数の実験では第3章で述べた分子理論の予言に類似の結果が得られた。Ferry 等はポリスチレン^{52a}, ポリイソブチレン^{52a}, およびポリ- α -メチルスチレン^{52c}の稀薄溶液について溶媒の種類、高分子の分子量および濃度を変えて動的測定を行ない、複素弾性率 G^* を角周波数 ω の函数として求め、 G^* の ω に対する函数形(いいかえれば緩和スペクトルの形。第3章第29式参照)を分子理論の予言と比較した。その結果を要約すると、高分子の稀薄溶液においては溶媒の溶媒力、高分子の分子量および濃度が低ければ、線型粘弾性挙動は Zimm の理論¹⁸ に一致し、それらが高くなるにつれて Rouse の理論¹⁷ の予想に近づく。すなわち溶媒力、分子量および濃度の低い極限ではセグメント間の流体力学的相互作用が強く、それが高くなると、すめけ効果が見られるようになる。稀薄溶液の粘度-分子量関係の詳しい研究⁵⁶ (原理的には第3章第30式に基づく)によれば、高

子の濃度の低い極限では流体力学的相互作用が支配的であることが知られており, Ferry等の結果は濃度の低い極限では周知の結果と一致している。しかしながら同一のセグメントと溶媒の系において濃度の上昇と共に流体力学的相互作用がかわるということは不合理であつて, Ferry等の見出した“すぬけ効果”は厳密には“みかけ上のすぬけ効果”とも呼ぶべきであらう。この現象の由来は現在全く未知である。

当研究ではこの問題をできるだけ定量的に扱つてみるために, G^* の依存性の形(函数的)ではなくて, その絶対的な大きさを問題にする。この大きさは遅い流れの2つのパラメータたとえば粘度 η と定常コンプライアンス J_e で表現できる。一般に粘度の研究はよく行なわれているのでここでは定常コンプライアンスについて重点的に研究する。この量を求めるには複素弾性率よりも定常流応力を測定する方が実験上も有利であるし, 遅い流れの極限も求めやすい(第5章, 第5.6図参照)ので, 定常流応力を測定する。また, この章では遅い流れの性質のみを論じ, 遅い流れについては第10章において述べることにする。

6.2. 実験

6.2.1. 装置および方法

法線応力の測定には平行平板型レオゴメーターを用いた。ずり応力の測定には同様に円筒型レオメーターを用いた。第5章の結果によれば定常コンプライアンス J_e は平行平板型レオゴメーターによる法線応力 (σ/ϵ) およびずり応力 σ_2 から, つぎの式で求められる。

$$J_e = \lim_{\kappa \rightarrow 0} (1/2)(-\partial P / \partial \ln r) / \sigma_2^2 \quad 1)$$

この値および粘度 η , 溶媒粘度 η_0 を用いて第3章第31式で定義したパラメータ χ は, 次式で求めることができる

$$\chi = (M/CR)(\eta/\eta_0 - \eta_0)^2 J_0 \quad (2)$$

ただし M は分子量, c は g/cc であらわした濃度, R はガス定数, T は温度である。このパラメータは流体力学的相互作用の大きさを反映するものである。ここではおもに χ を通して議論を進める。

6.2.2. 試料

実験に用いた高分子はポリスチレン(PS), およびポリ- α -メチルスチレン(PMS)であり, 溶媒はフタル酸ジオクチル(DOP), プロクロール 1248(A) およびカネクロール 500(K)である。その組み合わせは, PS-DOP, PS-A, PMS-A, PMS-K である。このうち PS-DOP のみは貧溶媒系(Jerry によれば⁵²12°C をθ点とする)であり, 他は良溶媒系である。以下に高分子および溶媒について説明する。

高分子種	略号	分子量	M_w/M_n
ポリスチレン 分別物	F1	$5.0 \times 10^6 a$	
	F3	$1.2 \times 10^6 a$	
	F4	$6.6 \times 10^5 a$	
	F5	$5.4 \times 10^5 a$	
	F6	$2.7 \times 10^5 a$	
アニオン重合 ポリスチレン	S111	$2.39 \times 10^5 b$	1.08
アニオン重合 ポリ- α -メチルスチレン	BB7	$1.60 \times 10^6 b$	<1.01
	BB5	$1.43 \times 10^6 b$	<1.01
	A1	$9.70 \times 10^5 b$	<1.01
	BB10	$6.40 \times 10^5 b$	<1.01
	BB9	$3.55 \times 10^5 b$	<1.01

a. 粘度平均分子量 M_v

b. 重量平均分子量 M_w

第1表 試料高分子の分子量

ポリスチレンは分別試料およびアニオン重合物である。分別物はFを示したが, これらは95°Cで無溶媒で塊状重合したものをベンゼン溶液からメタノールを沈澱剤として沈澱分別したものである。粘度

平均分子量 M_v は極限粘度数^[7] から次式で求めた。

$$[\eta] = 1.13 \times 10^{-4} M_v^{0.73} \quad (\text{ベンゼン, } 25^\circ\text{C})^{57}$$

測定に供した区分の M_v は第1表に示す。一方 $SIII^*$ と記した PS はアニオン重合で得られたもので、分子量分布のかなり鋭いものである。

ポリ- α -メチルスチレン^{**} はすべてアニオン重合で合成されたもので、分子量分布は非常に鋭く M_w/M_n は 1.01 以下である。これらの試料の重量平均分子量 M_w は第1表に示す。

溶媒のうち フタル酸ジオクチル は半開化溶製化用精試薬級のもをそのまま用いた。アロクロール 1248 およびクネクロール 500 は塩素化フェニル およびポリフェニルの混合物で、それぞれ Monsanto Chemicals 社製 および 鐘淵化学社製である。これらの溶媒の粘度はつぎのとおりである。DOT, 1.10 ポイズ (20°C)。A, 2.70 ポイズ (25°C), 1.25 ポイズ (30°C)。K, 37.0 ポイズ (30°C)。これらの溶媒は通常速度勾配下で非ニュートン粘性法線応力効果を示さず、また Ferry によれば 400 cps 以下の振動数範囲で分散吸収挙動を示さない。

溶液の調製は所定量の凍結乾燥高分子を溶媒と共に広口ビンにとり、50°C に放置し、ときどき撹拌して行なった。溶解には約1ヶ月を要したが溶媒の蒸発はみとめられなかった。

* この試料は Dr. H. W. McCormick (Dow Chemicals 社) によって合成され、 M_w などが測定された。J. D. Ferry 教授 (Wisconsin 大学) の好意で入手できたものである。

** 化学研究所 倉田研究室の坂戸邦昭氏 および 故課津政昭博士により合成され、光散乱法による M_w の測定、超速心沈降の解析による M_w/M_n の測定が行なわれた。倉田教授および上記2氏の好意により提供された。

6.3. 結果

6.3.1. ポリスチレン溶液

測定結果の例を第1図および第2図に示す。第1図はポリスチレン(F1)のDOP溶液の20°Cにおける結果であり、第2図は、F3のA溶液の25°Cにおける結果である。いずれの図にも、溶媒の寄与をさしひいたずり応力、 $(\sigma_{12} - \kappa\gamma_a)$ および平行同板型レオゴメータで測定されるせん断応力 $(-\partial P / \partial \ln r)$ が速度勾配 $\dot{\gamma}$ に対してプロットしてある。第1図から明らかなように PS-DOP の稀薄溶液においては、ここで用いた $\dot{\gamma}$ の範囲においては $(\sigma_{12} - \kappa\gamma_a)$ は $\dot{\gamma}$ に比例する。比較的濃度の低い系においては $(-\partial P / \partial \ln r)$ は $\dot{\gamma}^2$ に比例する。一方比較的濃度の高い系では $(-\partial P / \partial \ln r)$ は広範囲の $\dot{\gamma}$ に対して $\dot{\gamma}^2$ に比例するが、 $\dot{\gamma}$ の大きいところでは比例しなくなる。すなわち κ が大きくなる

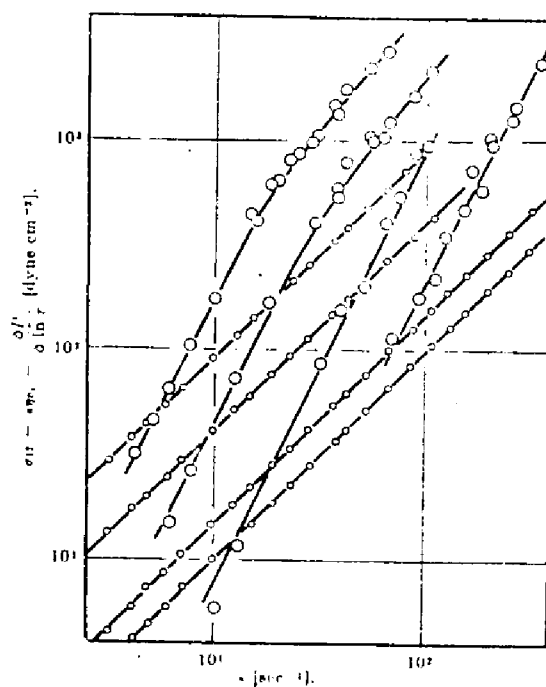


Figure 1. Effect of concentration on normal and shear stresses in solutions of polystyrene F1 in dioctyl phthalate at 20°. Concentrations are 2, 1.5, 1, and 0.5% in weight from left to right, respectively. Small white circles represent $\sigma_{12} - \kappa\gamma_a$ and large white circles represent $-\partial P / \partial \ln r$.

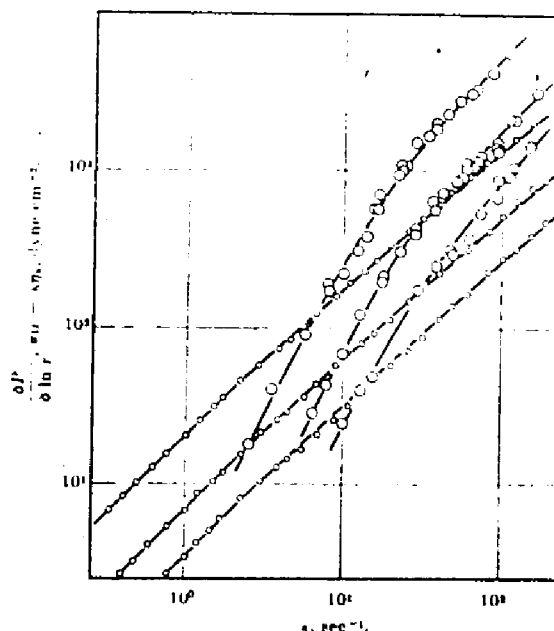


Figure 2. Effect of concentration on normal and shear stresses in solutions of polystyrene (F3) in Aroclor 1248 at 25°. Concentrations are 1, 0.5, and 0.3% in weight from left to right, respectively. Small circles represent $\sigma_{12} - \kappa\gamma_a$ and large circles represent $-\partial P / \partial \ln r$.

と $(-\partial P / \partial \ln r) / r^2$ は r の増加と共に若干減少する。また第2図から PS-A の稀薄溶液について、つぎのことがわかる。まず r が大きくなれば $(\sigma_{12} - r^2 \alpha_2)$ および $(-\partial P / \partial \ln r)$ はそれぞれ r および r^2 に比例するが、 r が大きいときにはこの比例性はなくなる。 r の大きい領域では $(\sigma_{12} - r^2 \alpha_2) / r$ および $(-\partial P / \partial \ln r) / r^2$ はいずれも r の減少函数である。ここでは遅い流れを問題にするので、 r の小さいところに話を限ると、PS 稀薄溶液について、つぎのようなことが言える。

i) $(\sigma_{12} - r^2 \alpha_2) \propto r$, $(-\partial P / \partial \ln r) \propto r^2$ の2つの関係の成立する r が通常の測定範囲で到達される。

ii) 上述の範囲の r に対しては、第5章の結果から $|\sigma_{22} - \sigma_{33}| \ll (\sigma_{11} - \sigma_{22})$ である。

したがってこれらの系の遅い流れは、3つの応力成分のうち $(\sigma_{12} - r^2 \alpha_2)$ および $(\sigma_{11} - \sigma_{22})$ の2箇を規定する定数で記述することが出来る。これらの量は、たとえば粘度 η および定常コンプライアンス J_e である。ポリスチレン稀薄溶液に対する η および第2式で求めた α の値を第2表に示す。この表には第1図および第2図に含まれない系に対する値も記してある。それらの系に対する $(\sigma_{12} - r^2 \alpha_2)$ および $(-\partial P / \partial \ln r)$ と r の関係は DOP を溶媒とするものは第1図と、A を溶媒とするものは第2図と類似である。第2図からわかることは、まず α は分子量 M および濃度 c と共に増加する。一方 η については、分子量分布の広い SIII の系を除けば、約 1.0 の程度の大きさで、 c と共にわずかに増加するが、 M にはほとんど依存しない。SIII の系に対しては α は分別物の約 1/3 であって η の分子量分布依存性の大きいことを示唆している。

PS	濃度	η	γ
F1	0.80 ^{g/dl}	1.87 ^{Poise}	0.53
	1.00	2.65	0.85
	1.50	5.3	0.95
	2.00	9.8	1.15
F3	2.00	4.8	1.33
F4	2.00	3.7	1.12

a). D. O. P. 溶液, 20°C.

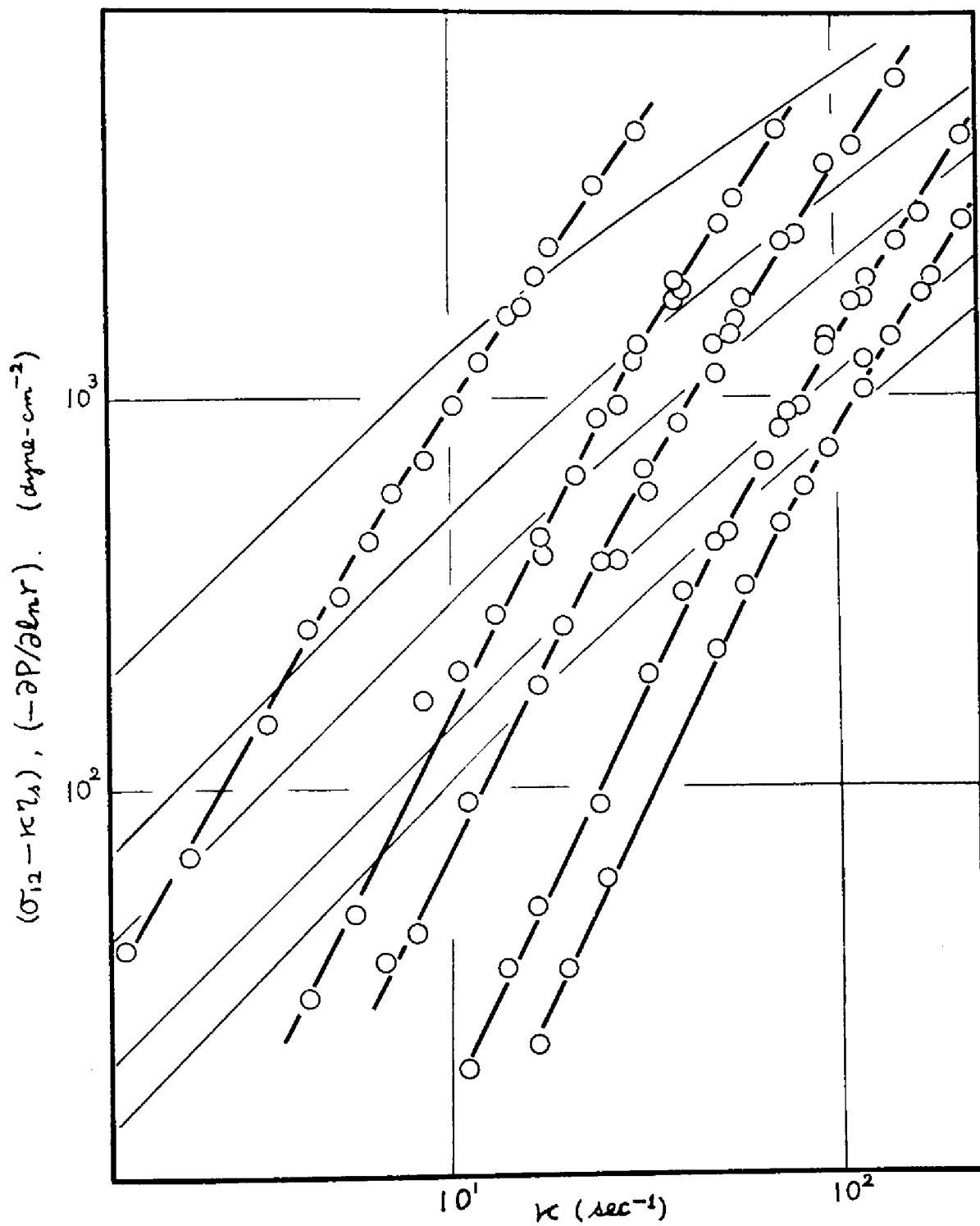
PS	濃度	η	γ
F1	0.725 ^{g/dl}	11.7 ^{Poise}	0.67
F3	0.425	6.2	1.02
	0.725	9.7	1.16
	1.45	24.0	1.12
F4	0.725	6.8	0.81
F5	2.90	37.0	1.02
F6	2.90	25.2	0.97
S111	2.90	15.3	0.34

b). A. 溶液, 25°C.

第2表 ポリスチレン稀薄溶液の遅い流れのパラメータ.

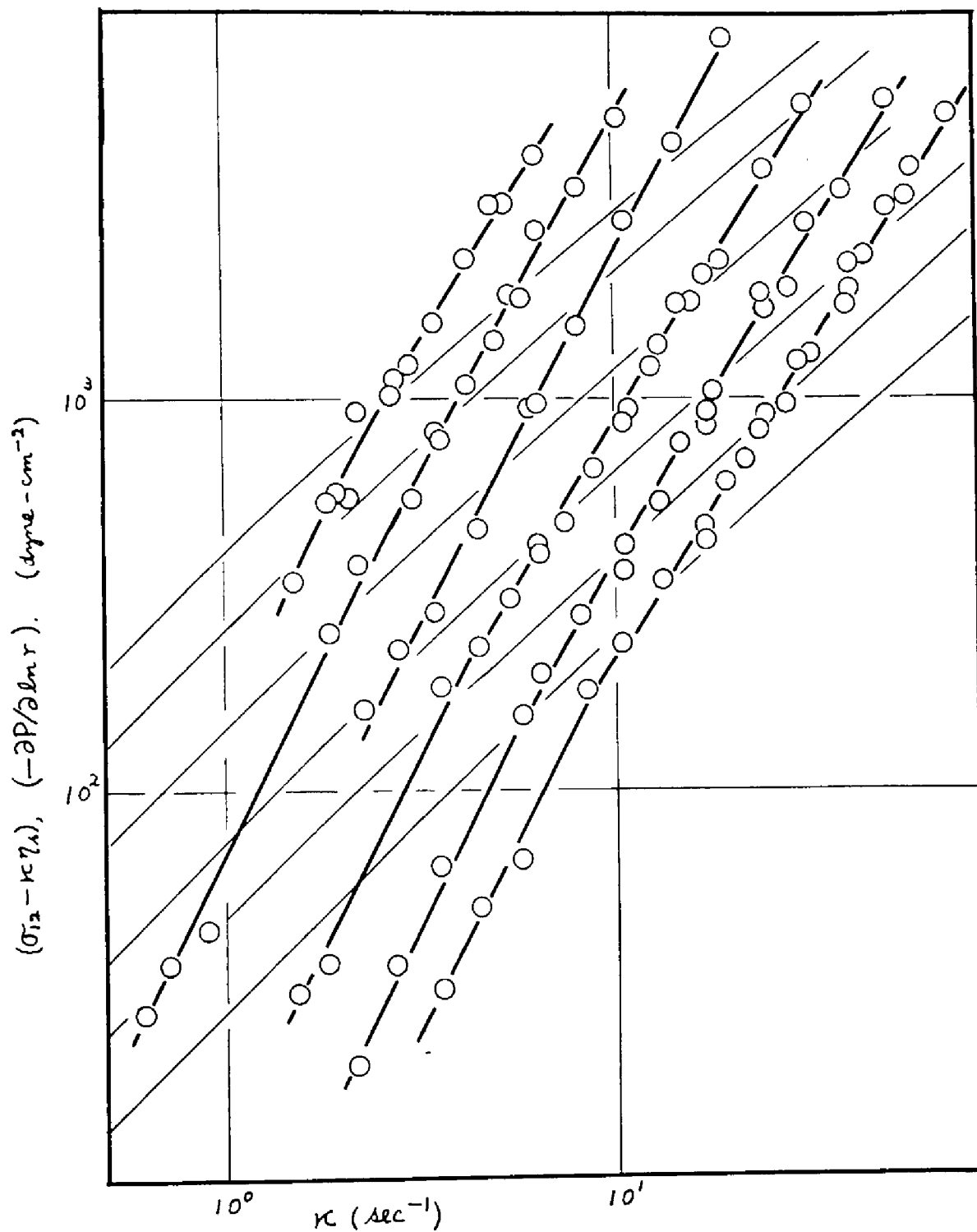
6.3.2. ポリ- α -メチルスチレン溶液

ずり応力および法線応力の速度勾配依存性の例を第3図および第4図に示す。第3図に示すのは PMS-BB10 のプロクロール溶液に対する結果であり、第4図に示すのはカネクロール溶液に対する結果である。いずれの図にも、 $(\sigma_{12} - \kappa \eta_a)$ および $(-\partial P / \partial \ln r)$ が κ に対して記されている。明らかに、 $(\sigma_{12} - \kappa \eta_a)$ および $(-\partial P / \partial \ln r)$ は κ が非常に大きくない限り、それぞれ κ および κ^2 に比例している。 κ の大きい場合にはこの比例性はくずれて、 $(\sigma_{12} - \kappa \eta_a) / \kappa$ および $(-\partial P / \partial \ln r) / \kappa^2$ は κ の減少函数となるが、その減少の程度はごくわずかである。PS-DOP系の場合と PS-A系の場合の中間の程度である。すなわち定常流応力の速度勾配依存性に関しては、ポリ- α -メチルスチレン稀薄溶液は、ポリスチレン稀薄溶液と比較



第3図 ポリ-α-メチルスチレン(BB10)-アロクロール溶液の
定常流動力

細線は $(\sigma_{12} - \kappa\gamma_a)$, 丸印は $(-\partial P / \partial \ln r)$, 濃度 (wt%) は左から
順に 3.88, 2.70, 2.18, 1.58, 1.32 である。



第4図 ポリ-α-メチルスチレン(BB10)-カネクロール溶液の
定常流応力。

細線は $(\sigma_{12} - \kappa\gamma_a)$, 丸印は $(-\partial P / \partial \ln r)$, 濃度(wt%)は左から
順に, 1.447, 1.093, 0.784, 0.519, 0.328, 0.214である。

PMS	c (g/cc)	η (Poise)	γ
BB7	1.72×10^{-2}	2.54×10^1	0.42
	1.27	1.35	0.38
	0.983	0.91	0.36
BB5	2.15×10^{-2}	3.70×10^1	0.66
	1.82	2.50	0.62
	1.45	1.55	0.48
	1.16	1.06	0.43
	0.874	0.73	0.32
	0.724	0.57	0.30
BB10	5.56×10^{-2}	15.5×10^1	0.69
	3.92	5.30	0.53
	3.16	3.30	0.50
	2.29	1.70	0.45
	1.92	1.19	0.38
BB9	6.62×10^{-2}	6.00×10^1	0.47
	4.45	2.60	0.46

a). アロクロール溶液

PMS	c (g/cc)	η (Poise)	γ
BB7	7.65×10^{-3}	1.72×10^2	0.49
	5.74	1.25	0.40
	4.23	0.95	0.33
	2.55	0.68	0.22
BB5	7.94×10^{-3}	1.55×10^2	0.56
	6.33	1.27	0.43
	4.45	0.94	0.32
	3.04	0.68	0.26
	2.34	0.59	0.30
	1.51	0.51	0.21
A1	1.54×10^{-2}	2.65×10^2	0.59
	1.17	1.75	0.52
	0.775	1.10	0.36
	0.625	0.86	0.31
BB10	2.24×10^{-2}	5.60×10^2	0.47
	1.70	3.10	0.38
	1.22	1.86	0.34
	0.80	1.18	0.29
	0.51	0.89	0.22
	0.33	0.67	0.18
BB9	2.61×10^{-2}	2.85×10^2	0.47
	1.91	1.85	0.41
	1.43	1.20	0.36
	0.780	0.80	0.27
	0.580	0.70	0.23

b). カネクロール溶液

第3表 ポリ- α -メチルスチレン稀薄溶液の
通り流れのパラメータ.

して、特に変わった性質を示すことはない。

ポリ- α -メチルスチレン稀薄溶液に対する σ および σ_c の値を第3表に示す。この表には第3図および第4図に示さなかった系に対する値も含まれるが、それらの系に対する $(\sigma_{12} - K\sigma_s)$ および $(-2P/2\ln r)$ の K 依存性は第3図および第4図と類似である。第3表から明らかなように σ は M および C の増加と共に増加し、特に変わった点は見られない。一方 σ_c に関しては約0.2 から0.7までの値がみられ、ポリスチレン溶液の場合と対照的である。ポリ- α -メチルスチレン稀薄溶液の σ は濃度および分子量と共に増加する。また高粘度溶媒中の溶液では σ が大きいことがわかる。

6.4. 考察

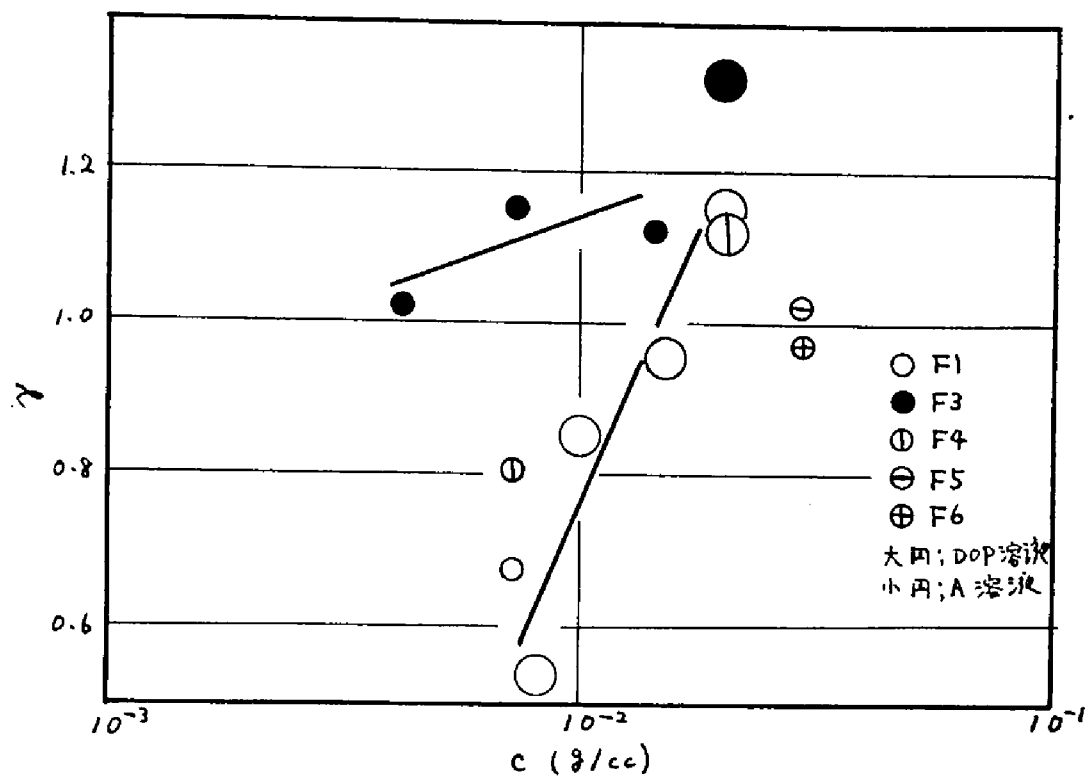
6.4.1. パラメータ σ の性質について

前節で得られた σ の性質をさらにわかりやすくするために、これを濃度に対してプロットしたのが第5図である。この図には第2表および第3表の σ の値がすべて記入してある。この図からわかることを整理すると、まず M_w/M_n の1に近い試料、すなわち分子量分布の鋭いものに対しては

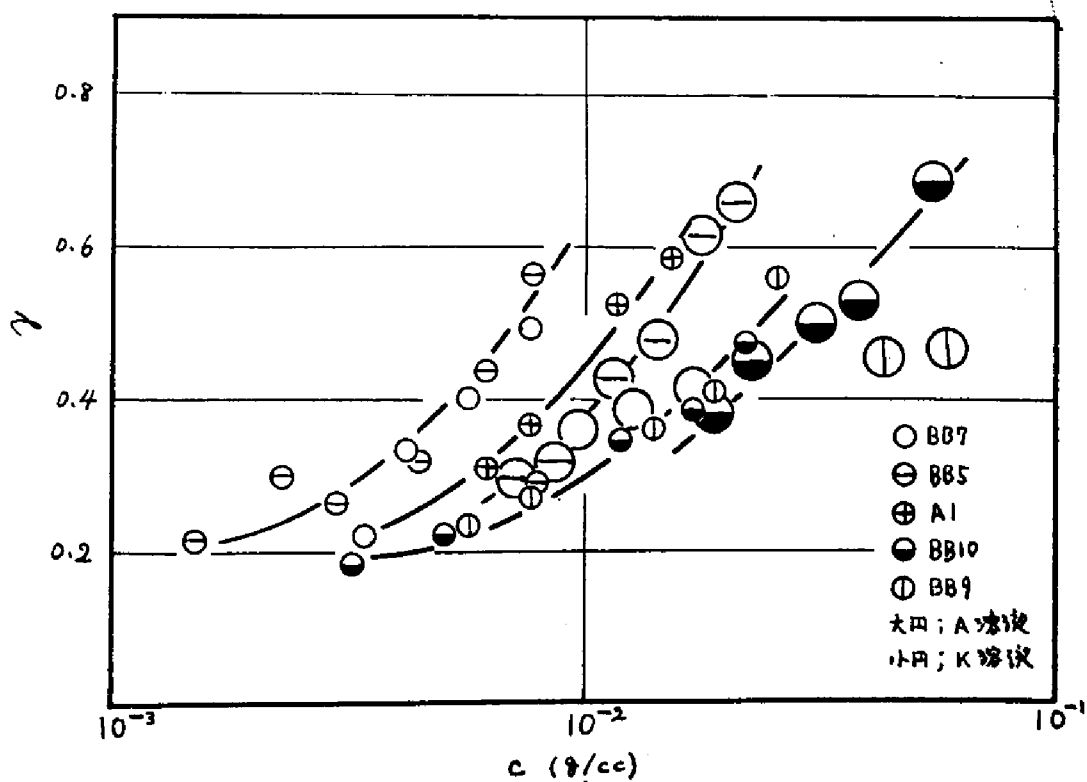
i) σ は C と共に増加する。 C の小さい極限では σ は約0.2であり C が増加すると、増加し、測定した範囲での最大値は0.7に達する。

ii) σ は M および σ_c の増加と共に増加する。

一方さほど分子量分布の鋭いとは考えられず、分別ポリスチレンに対しては



a) ポリスチレン溶液



b) ポリ-α-メチルスタレン溶液

第5図 パラメータ γ の濃度依存性

iii) γ は約 1 の程度で, α の増加に伴って, わずかに増加する。

iv) γ は分子量, 溶媒のちがいに よって 顕著に 変化することはない。

以上の結果は γ が分子量分布に大きく依存することを示している。

バネビーズ模型の理論(3.1.1参照)に対する, 分子量分布の影響は, すく
に Lovell 等によって論じられており,⁵⁸ その結果を用いると, 分子量分布をも
つ高分子に対する γ の値は第3章第32式の代りに, 以下のようになる。

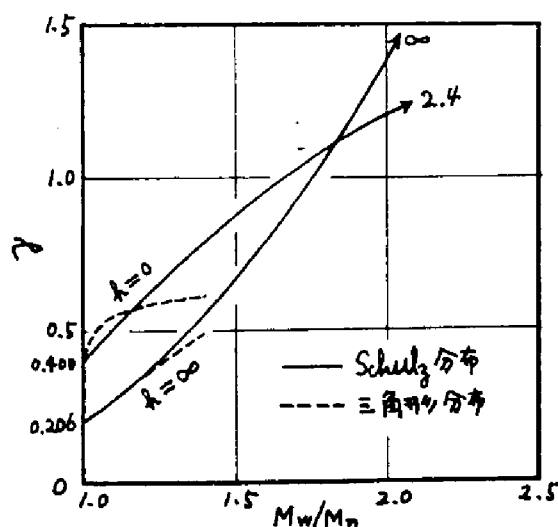
$$\gamma = 0.400 M_{z+1} M_z / M_w^2 \quad (k=0) \quad 3a)$$

$$= 0.206 M_z M_w^2 / (\bar{M}^{1.5})^2 \quad (k=\infty) \quad 3b)$$

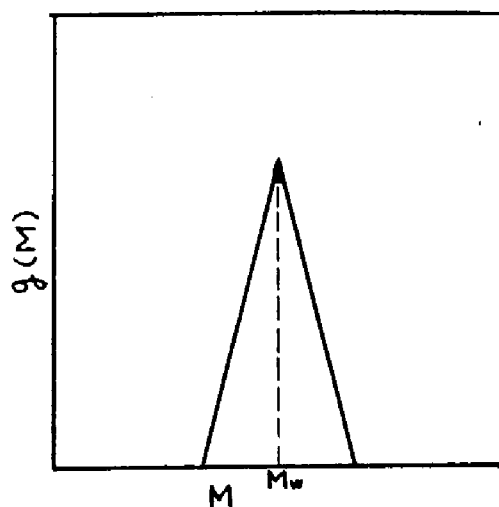
ただし M_w, M_z, M_{z+1} はそれぞれ重量平均, z -平均, $(z+1)$ -平均の分子量であり
 $\bar{M}^{1.5}$ は次式で定義される平均である。

$$\bar{M}^{1.5} = \int_0^\infty M^{1.5} \varphi(M) dM \quad 4)$$

ここで $\varphi(M)$ は分子量の数分布を示す函数である。第3式で与えられ
る γ の値を, 分子量分布の鋭さの尺度 M_w/M_n に対して示したのが第6図
である。この図では分子量分布の形として $Schulz$ 分布および第7図
に示されるような分布(三角形分布と呼んでおこう)の2つが仮定されて



第6図 パラメータ γ と分子量分布の関係



第7図 分子量の三角形分布

いる。前者は熱重合高分子あるいはその分別物などに、後者はアニオン重合による高分子に適していることが知られている。三角形分布を用いるべき試料はここでは PS-SIII および PMS でその M_w/M_n は 1.08 および 1.01 であるが、この程度の M_w/M_n に対しては σ の値は Schulz 分布のものとはほとんどかわらない。Schulz 分布に対する σ の特長は $M_w/M_n=1$ のとき 0.400 ($h=0$) および 0.206 ($h=\infty$) であって M_w/M_n の増加と共に増加し $M_w/M_n=1.8$ のとき h の大きさに関係なく $\sigma=1.1$ になる。 M_w/M_n がさらに大きくなると σ はさらに増加し $h=0$ に対する σ の値は 2.4 まです、 $h=\infty$ に対する σ は無限に増加する。

上述の i~iv の結果と第 6 図から、つぎのことがわかる。

a) 分子量分布の鋭い高分子の溶液について、濃度の小さいときの σ の値は、バネ-ビーズ模型の理論において $h=\infty$ としたときの理論値に等しい。濃度の増加と共に σ は増加するが、その場合の値は理論値をはるかにうめまわり、バネ-ビーズ模型の理論は適用できない。

b) 分子量分布の広い高分子の溶液に対しては、 σ の値が大きく、相対的な濃度依存性が比較的小さい。この事実もバネ-ビーズ模型の理論で説明できないことはない。かりに $M_w/M_n=1.7$ としてみると σ は $h=\infty$ に対して約 0.8、 $h=0$ に対して約 1.7 で、PS の分別物溶液に対する σ の値はほとんどこの間に存在する。

6.4.2. この章の結論

上述の結果からつぎのことが結論できる。まず濃度の小さい極限における高分子の力学挙動は、Zimm の理論すなわちバネ-ビーズ模型に

対して流体力学的相互作用が支配的であると仮定して計算された理論で記述することが出来る。この結果は高分子稀薄溶液論における極限粘度数の研究結果あるいは Jerry の動的粘弾性測定の結果と一致する。

一方 ϵ が増加すると、一見流体力学的相互作用の小さい場合のバネ-ビーズ模型の理論で予言されるような力学的挙動がみられるが、この現象はバネ-ビーズ模型の理論の枠内でパラメータを変えることによって説明することのできないものである。すなわちこの章の序論で述べた、みかけのすめり効果は、流体力学的相互作用の減少ではなくて、バネ-ビーズ模型の理論の中では考えられていない因子によるものと考えねばならない。その因子を考慮に入れた理論に基づいて ϵ を計算すればつきのような性質がある必要がある。まず分子量分布の鋭い高分子の溶液に対しては、 ϵ は ϵ の増加に伴って 0.2 から増加して、すくなくとも 0.7 に達する必要がある。また ϵ は M および η_0 と共に増加する。この増加の相対的な大きさは、分子量分布の広い試料に対しては小さいことが必要である。

第7章 高分子濃厚溶液の遅い流れ

7.1 序論

高分子濃厚溶液の力学的性質は高分子鎖間からみあいと称せられる分子間相互作用に支配されるといわれている。しかしながら第3章において示したように、この分子間相互作用の理論的な取扱いは未だ完成していない。この章では高分子濃厚溶液の定常すり流動の際の応力に対する濃度および分子量の影響を検討することによって、高分子鎖間からみあいの性質についての知見を得ることを試みる。遅い定常流の際の応力は、すり応力 σ_{12} 、主法線応力 $(\sigma_{11} - \sigma_{22})$ および副法線応力 $(\sigma_{22} - \sigma_{33})$ に関連する3つの定数で記述できるが、このうち $(\sigma_{22} - \sigma_{33})$ は非常に小さく(第5章参照)の2結局2つの定数で記述される。この2つとしては通常、粘度 η および定常コンプライアンス J_e がえらばれる。

粘度 η に関してはすでに多くの研究が行なわれており比較的一致した結果が得られている。³⁴ まず、その分子量依存性に関しては濃度 c (g/cc) で決まり、高分子の種類に固有な臨界分子量 M_c が存在して、次の関係が成立することが知られている。

$$\eta \propto M^{3.4} \quad (M > M_c) \quad (1a)$$

$$\eta \propto M^{1 \sim 2} \quad (M < M_c) \quad (1b)$$

さらにこの臨界分子量 M_c は濃度 c と次の関係にあることが多い。

$$c M_c = \text{高分子種に特有な定数} \quad (2)$$

この定数はたとえばポリスチレンでは 4×10^4 の程度である。また、粘度の濃度依存性は $M > M_c$ であるような系については、濃度の5乗程度に

比例し、 $M < M_c$ であるような系に対しては濃度の ζ 乗以下のべきに比例するのが普通である。

一方高分子濃厚溶液の定常コンプライアンスについては、 $M < M_c$ である場合には分子鎖間からみあい⁵⁷は存在しないとして、Rouseの理論が適用でき

$$J_e \propto M/c \quad (M < M_c) \quad 3)$$

が成立すると考えられているが、⁵⁷実際にこのような系について J_e を測定した例が知られているわけではない。一方 $M > M_c$ であるような系については見解は2つに分かれている。そのひとつは、これらの系は、修正Rouse理論で記述できるとするもの(3.2.1.参照)で、 J_e に関しては第3式が成立するとする。これに属すると考えられる実験結果は、分子量依存性に関しては Jerry 等 (ポリスチレン-デカリン^{*60a}, ポリ酢酸ビニル^{*60b}), Watkins 等 (ポリメタクリル酸メチル-フタル酸ジオクチル^{60c}), 小野本等 (ポリビニルアルコール-水^{*60d}) のものがあり、また濃度依存性に関しては Jerry 等 (ポリスチレン-キシレン^{*61a}, ポリイソブチレン-キシレン^{*61b}, ポリ酢酸ビニル^{*61a, b} 3塩化アロパン^{*61c}, ポリスチレン-デカリン^{*61c}, 3ブチルセルロース-3塩化アロパン^{*61d}, 3硝化セルロース-イソフロン^{*61e}, 3硝化セルロース-フタル酸ジメチル^{*61f}, ポリイソブチレン-セタン^{61g}) のものがある。これに対してもうひ

* これらの文献では直接 J_e については議論していない。これらの文献中、分子量依存性に関するものは、修正Rouse理論がよくあうとして、最大緩和時間が M^2 に比例するとしているので、 J_e に関しては第3式が成立することと等価である。また濃度依存性に関しては、いわゆる流動域における濃度-時間換算則にあられる係数から、第3式の成立することがわかる。なおくわしくは、文献4、第16章参照。

とつの型の実験結果は、分子量依存性に関しては

$$J_e \propto M^a \quad (a \simeq 0) \quad 4)$$

とするもので、この結果は高分子濃厚溶液に対する修正Rouse理論の適用を否定する。このような結果は van Holde 等 (ポリスチレン)^{62a}, Leaderman (ポリイソブチレン)^{62b}, Tobolsky 等 (ポリスチレン)^{62c}, 小高等 (ポリスチレントルエン)^{62d} および小谷等 (ポリ-α-メチルスチレン)^{62e} によって得られている。また濃度依存性に関しては、第3式に對立するものにはフジの型がある。

$$J_e \propto c^{-2} \quad 5)$$

このような結果は DeWitt 等 (ポリイソブチレン-デカリン)^{*62f} および小高等 (ポリスチレントルエン)^{62d} によって得られている。このうち小高等の結果は分子量濃度依存性をまとめて、つぎのように書くことができる。

$$J_e \propto M^0 / c^2 \quad 6)$$

結局高分子濃厚溶液のうち $M > M_c$ であるような系については第3式および第6式という相反する結果が得られており、その原因は物質の差よりは、むしろ実験誤差あるいは測定の間隔域の差にあるものと推定される。いままで定常コンプライアンスを意識的に研究した例はほとんどなく、上述の例でもその値を直接求めている文献はすくない。しかしながら高分子鎖間からみあいの性質を知るためには粘度のみの知識では不十分であり、また定常コンプライアンスが既存の理論の識別に有利であることを考慮すると、この量を意識的に求めることが重要であることがわかる (理論については2.2.3.参照)。そこでこの章においては、ポリス

* 前ページ脚注参照。

4 レン溶液の定常コンプライアンスを $M > M_c$ および $M < M_c$ であるような2つの領域において測定し、その濃度、分子量依存性の検討を通じて、高分子鎖間からみあいに関する知見を求めることにする。

7.2. 実験

7.2.1. 装置および方法

ずり応力 σ_{12} および複素弾性率 $G^* = G' + iG''$ は同心円筒型レオメータで、法線応力 $(-\partial P / \partial \ln r)$ は平行平板型レオメータで測定した。定常ずりコンプライアンス J_e は、これらの測定値から次の式を用いて求めた。

$$J_e = \lim_{\omega \rightarrow 0} G' / G''^2 \quad (7a)$$

$$= \lim_{\kappa \rightarrow 0} (1/2) (-\partial P / \partial \ln r) / \sigma_{12}^2 \quad (7b)$$

このうち第(7b)式は第5章の結果から導かれる関係である。また粘度 η は次式から求めた。

$$\eta = \lim_{\omega \rightarrow 0} G'' / \omega \quad (8a)$$

$$= \lim_{\kappa \rightarrow 0} \sigma_{12} / \kappa \quad (8b)$$

7.2.2. 試料

実験に用いた高分子溶液は、ポリスチレン(PS)のトルエン(Tol.)、フタル酸ジオクチル(DOP), およびカネクロール400(K)溶液である。Tol.溶液は高分子量 ($M > M_c$) の場合に、また溶媒粘度の高いDOPおよびK溶液は、低分子量 ($M < M_c$) の場合に用いた。

ポリスチレンは融媒、溶媒なしで種々の温度で熱重合したもの、粘度

平均分子量 M_v は次式から求めた。

$$[\eta] = 1.13 \times 10^{-6} M_v^{0.73} \quad (\text{ベンゼン, } 25^\circ\text{C})^{57}$$

分子量は第1表にまとめた。この表のPSの名称の中の数字は重合温度($^\circ\text{C}$)を示す。高分子の分岐をさけるために重合収率は約10%以下になるようにしたが130 $^\circ\text{C}$ 以上の重合の際には収率はあえられなかった。また、T130は130 $^\circ\text{C}$ の空気恒温槽中で重合したものであるが、反応容器中の温度はもっと高温であったと推定される。他の

名称	収率%	$M_v \times 10^{-5}$
T40	7.3	25.1
T60	8.6	19.5
T80	8.5	10.4
T95	10.7	7.2
T115	5.1	5.6
T130	高収率	0.50
T145	65	1.82
T160	85	0.63
T190	77	0.33

第1表 ポリスチレン試料

試料は水浴または油浴中で重合したもので、熱交換に関する問題点はなかったものと推定される。

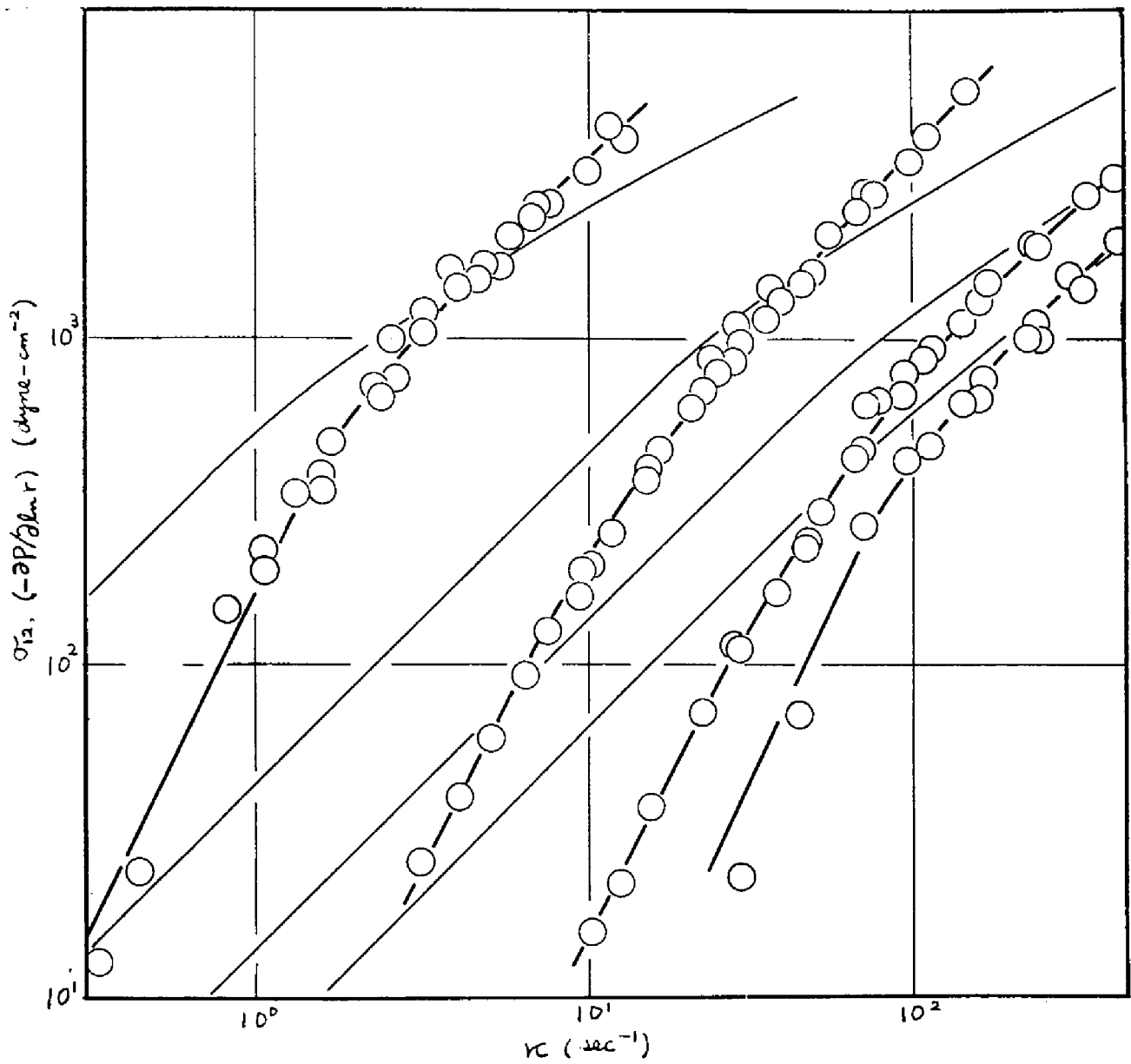
溶媒のトルエン、およびフタル酸ジオクチルは半井化学社製化学用純試薬であつて、そのまま用いた。カネクロール400は鐘淵化学工業社製の塩素化エーテルである。これらの溶媒の粘度は30 $^\circ\text{C}$ においてそれぞれ 5.2×10^{-3} , 3.5×10^{-3} , 1.4×10^{-3} poise である。

溶液の調製はトルエン溶液は封管中で、その他のものは広口ビン中で約50 $^\circ\text{C}$ で行なった。

7.3. 結果および考察

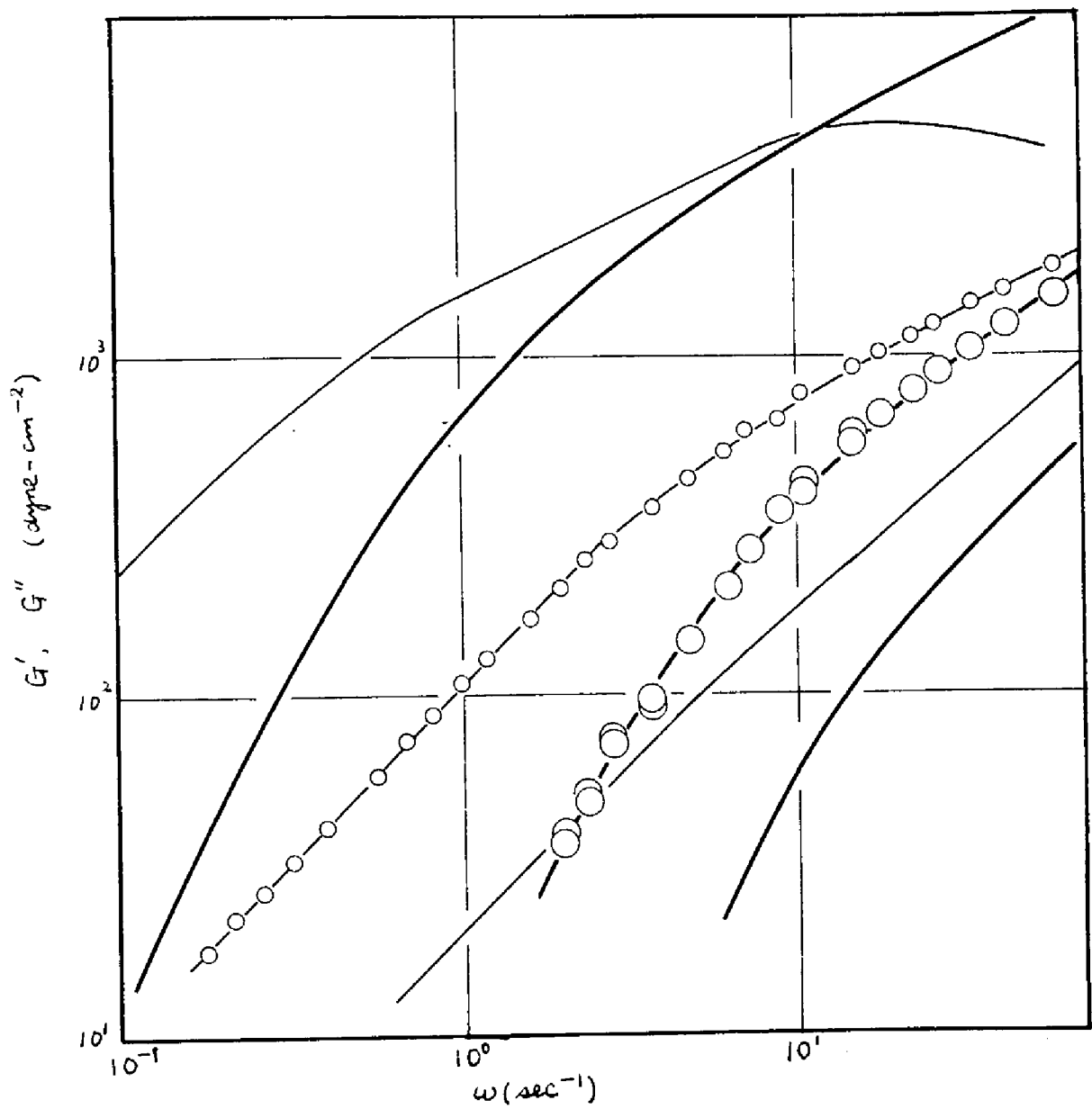
7.3.1. 高分子量 ($M > M_c$) の系

種々の分子量のポリスチレンの15wt%トルエン溶液のずり応力 σ および法線応力 $(-\partial P/\partial n_r)$ を速度勾配 $\dot{\gamma}$ に対して第1図に示す。またポリスチレンT40の種々の濃度のトルエン溶液の複素弾性率の实部 G' および虚部 G'' を角周波数 ω に対して第2図に示す。第1図および第2図に



第1図 ポリスチレンの15wt%トルエン溶液の定常流応力

丸印は法線応力 $(-\partial P / \partial \ln r)$, 細線はすり応力 σ_{12} .
 ポリスチレンの種類は左から, T60, T80, T95 および T115 である。



第2図 ポリスチレン(T40)-トルエン溶液の複素弾性率

太線は実部 G' , 細線は虚部 G'' . 濃度は上から順に 15, 10, 7 wt% である. 実験値は 10% 溶液のもののみを示すが, 他の濃度についても, ほぼ同じ程度は同じである.

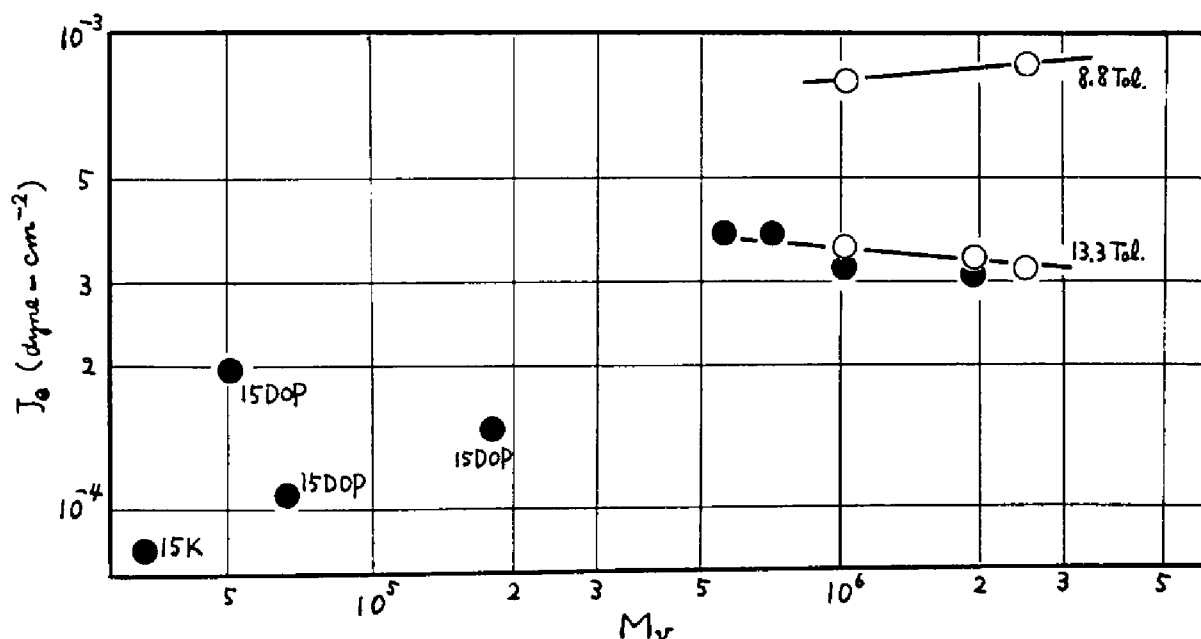
含まれる系はすべて第2式の定数を 4×10^4 とし決めた M_c に対して、 $M > M_c$ を満たすものである。また、第1図および第2図から求めた粘度 η は分子量の3/4乗および濃度の5乗に比例し、通常 $M > M_c$ であるような系の特長とされている性質を示す。

定常コンプライアンス J_e を第1図および第2図から、それぞれ第7式および第7a式を用いて求めた。その結果を粘度 η に対する結果と共に第2表に示す。この表には第1図および第2図に含まれない系に関する結果も含まれるが、これらの系に対する定常流動力あるいは横弾性率は第1図あるいは第2図に示した結果と類似である。 J_e の分子量依存性を第3図に濃度依存性を第4図に示す。第3図からわかるように、 $M > M_c$ であるような系に対しては J_e はほとんど M に依存しない。一方第4図からわかるように $M > M_c$ であるような系に対しては J_e は濃度の2乗に逆比例する。したがって、このような系に対しては J_e は

PS	溶媒	$c \times 10^2 (g/cc)$	η (Poise)	$J_e \times 10^4 (dyne/cm^2)$
T40	Tol.	13.3	2.25×10^3	3.16
		8.8	1.03×10^2	8.9
		6.2	2.10×10^1	15.9
T60		13.3	5.2×10^2	3.1
T80		17.8	2.7×10^2	1.50
		13.3	4.7×10^1	3.1
		8.8	8.0×10^0	8.2
T95		17.8	5.8×10^1	2.0
		13.3	1.40×10^1	3.8
T115		13.3	6.8×10^0	3.8

第2表 ポリスチレン濃厚溶液の遅い流れの14ラメータ。1.

M に依存せず c^{-2} に比例するという第6式の結果が確認された。この結果は、ナトリウム重合ポリスチレンおよびポリスチレン分別物を用いた小高等の実験の結果と完全に一致する。当研究で用いられたような熱重合高分子は、分子量分布は鋭くないけれども、分布の型が割合に一定している(たとえば $M_w/M_n \approx 2$ というような関係がよく成立する)ことが知られているので、今回の結果によって小高等の結果が分子量分布に伴う系統的誤差によって誤って得られたものではないことが確認された。定常流応力の測定は、粘弾性的な測定のうち最も長時間域に属しており、この方法で求めた J_e は、測定の時間域に関する問題も含んでいないと期



第3図 ポリスチレン濃厚溶液の定常コンプライアンス

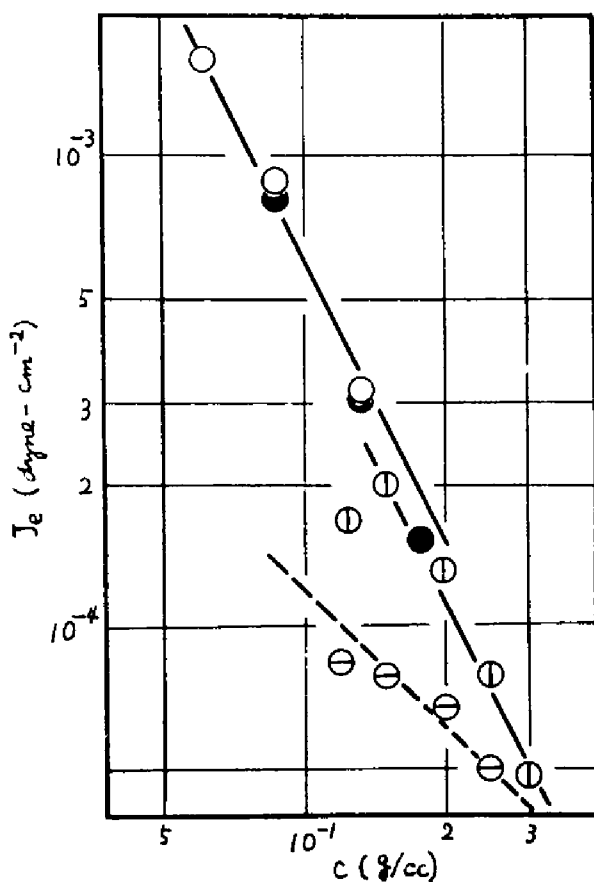
黒丸は定常流応力から、白丸は複素弾性率から得られた J_e を示す。数字は濃度(g/dl)を、ローマ字は溶媒を示す。

待することができる。また当研究においては、 J_e を求めるために、横弾性率と、定常流動力の測定のうち、精度よく行なえるものをえらんで用いているので、比較的広範囲の濃度、分子量の系に対して J_e の値が精度よく得られた。以上の理由で、 J_e に関しては、第6式の関係が成立することが確認されたと考えるのが妥当であろう。

以上の結果は、高分子鎖間からみあい、修正 Rouse 理論の考え方や、なわちからみあいの効果を単純にまっす定数の増加とする考え方はあつたし得ないことを示している。すなわち、からみあいを含む系で1つの分子に着目して議論を行なう際には、他の分子および溶媒で構成される媒介を通じてこのセグメント間の弾性的相互作用の重要性を認識していなければならないことがわかる。

§3.2. 低分子量 ($M < M_c$) の系

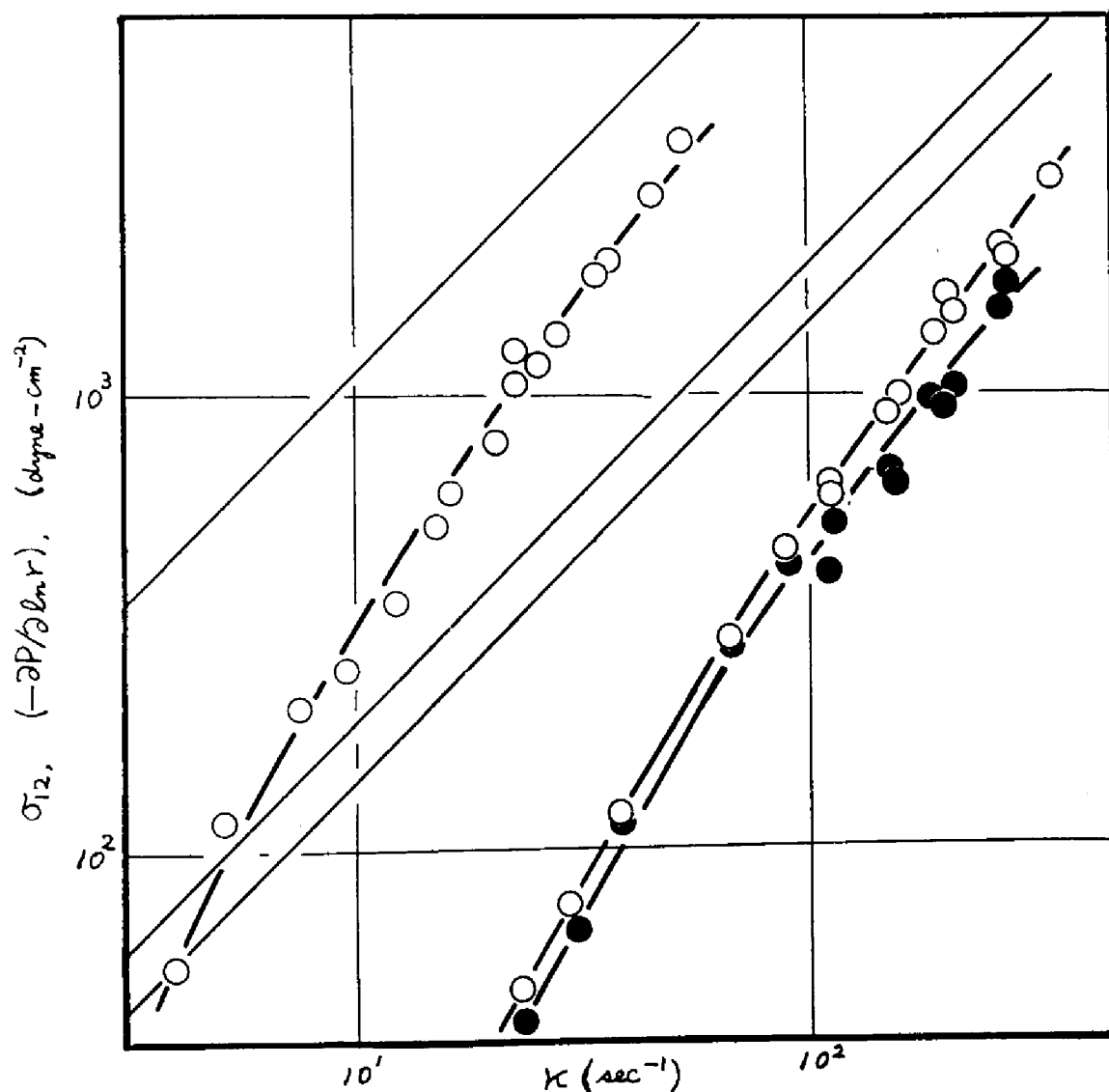
低分子量高分子の濃厚溶液は通常の溶媒中では比較的



第4図 ポリスチレン濃厚溶液の定常コンプライアンス

PSおよび溶媒は：○, T40-Tol; ●, T80-Tol; ⊙, T130-DOP; ⊖, T190-K.
実線は勾配 -2 で、破線は -1 である。

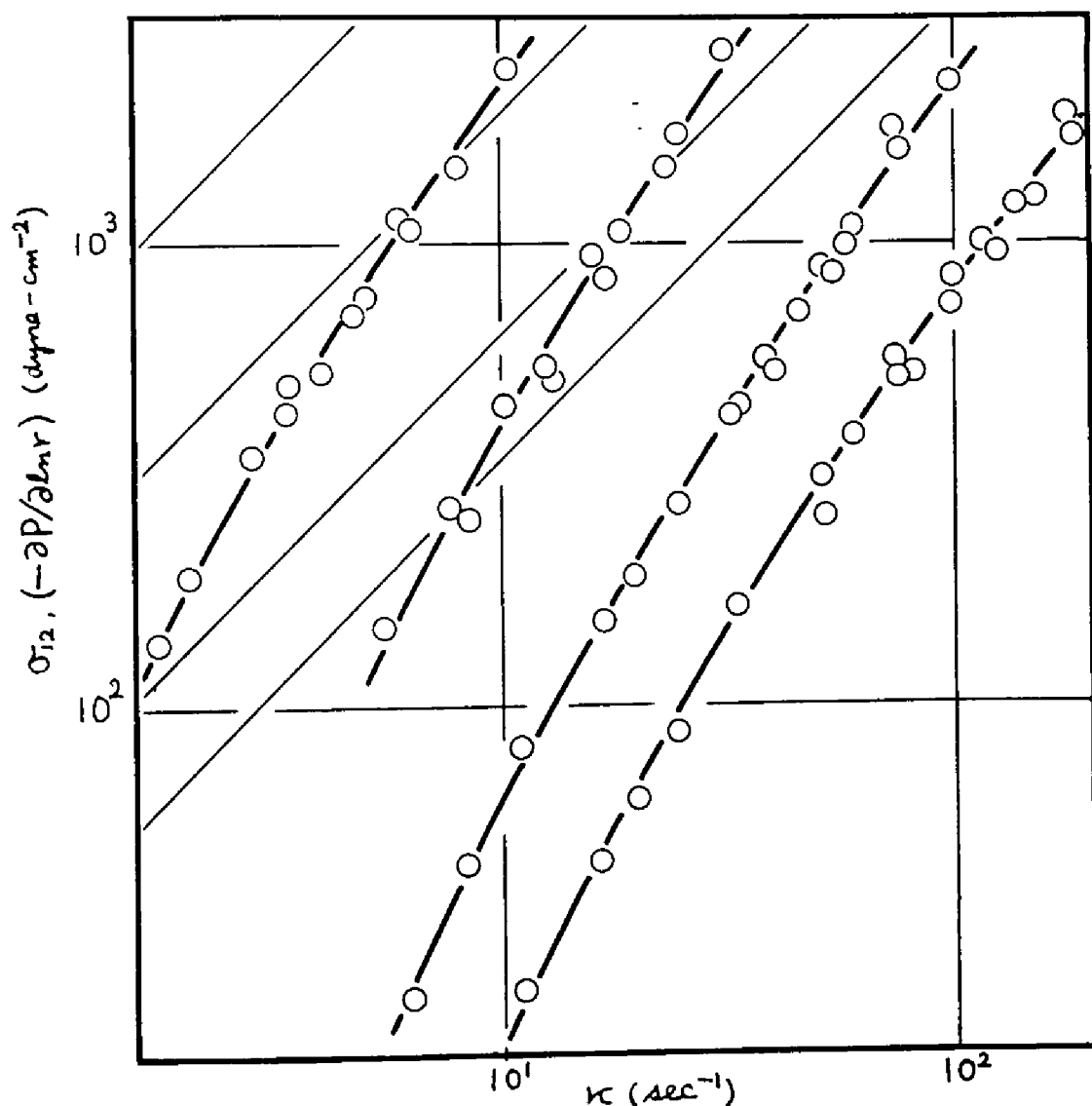
粘度であって、法線応力あるいは動的弾性率の測定は困難である。この困難をさけるために高粘度の溶媒、フタル酸ジオクチルおよびカネクロール400を用いて、溶媒の粘度を高めた。第5図に示すのは種々の分子量のPSの15g/dl DOP溶液の法線応力 $(-\partial P/\partial \ln r)$ およびずり応力 σ_{12} であ



第5図 ポリスチレン-フタル酸ジオクチル溶液の定常流応力

濃度は15.0g/dl, PSの種類は左からT145, T160, およびT130である。また細線は σ_{12} , 丸印は $(-\partial P/\partial \ln r)$ を示す。

る。また第6図は PS-T190 の種々の濃度 (12-25 g/dl) の K 溶液の結果である。第5図から求めた粘度は分子量のほぼ3乗に比例する。また第6図から求めた粘度は濃度の増加にしたがって、濃度の3乗ないし5乗に比例する。このような粘度の分子量、濃度依存性は、 $M < M_c$ であるような濃厚溶液に特長的なものであるとされている。さらに第2式において



第6図 ポリスチレン (T190)-カネクロール溶液の定常流応力

濃度は上から 25, 20, 15 および 12 g/dl, 細線は σ_{12}
丸印は $(-\partial P / \partial \ln r)$ である。

定数を 4×10^4 として計算した M_c に対し、これらの系は $M < M_c$ という関係を満たしている。

定常コンプライアンス J_e は第7式によって求めた。その結果を粘度 η の値と共に第3表に示す。この表には、第5図および第6図に示さなかった T130 の DOP 溶液に対する結果が含まれているが、これらの系に対する定常流動力の速度勾配依存性は第5図に類似である。 J_e の分子量依存性を第3図に濃度依存性を第4図に示す。第3図から明らかのように $M < M_c$ であるような系においては J_e は M の増加と共に若干増加するが、その増加の程度は比例よりは、はるかに低い。一方第4図からわかるように、 $M < M_c$ である系の J_e の濃度依存性は単純ではなく、その系の分子量によって変わっている。まず最も低分子量である PS-T190 の溶液に対しては J_e は大体濃度に逆比例する。一方比較的 M_c に近い分子量をもつ T130 の溶液では J_e は濃度の2乗に逆比例し、その値も $M > M_c$

PS	溶媒	$C \times 10^2 (g/cc)$	η (Poise)	$J_e \times 10^4 (dyne/cm^2)$
T145	DOP	15.0	1.10×10^2	1.47
T160	DOP	15.0	1.85×10^1	1.04
T130	DOP	30.0	5.0×10^2	0.48
		25.0	1.30×10^3	0.78
		20.0	4.4×10^1	1.32
		15.0	1.35×10^1	2.0
		12.5	7.8×10^0	1.67
T190	K	25.0	6.2×10^2	0.50
		20.0	1.90×10^2	0.67
		15.0	6.4×10^1	0.78
		12.0	3.4×10^1	0.84

第3表 ポリステレン濃厚溶液の遅い流れの
パラメータ。

である系に対して得られたものとほとんど異ならない。この結果は η に関して、第2式の臨界分子量 M_c が粘度-分子量関係の場合ほどはっきりとした意味をもたないことを示している。すなわち η に対しては1分子当り1ヶ以下のからみあい点が存在しても、そのからみあいが力学的に無効でなく大きな寄与をすること示している。さらに低分子量になると、からみあい点の数が1分子当り平均約1/10ヶ程度になるとからみあいの効果はなくなり、 η は第3式で示されるような分子量、濃度依存性を示すものと考えられる。

4.3.3. この章の結論

以上の結果を総括すると、高分子濃厚溶液の定常ずりコンプライアンスは、高分子量の系に対しては、分子量に依存せず、濃度の2乗に逆比例する。また極度に低分子量の系では、分子量と共に増加し、濃度に逆比例する。中程度の分子量 (M_c よりやや小さい程度) の系ではこの中間の濃度分子量依存性がみられる。分子量 M_c のところで、 η の性質が特に変るということはない。

以上の結果から次のようなことがわかる。まず高分子鎖間からみあいを、からみあい点におけるまさつ定数の増大としてのみ把握するのは誤りで、からみあいを通じてのセグメント間の弾性的相互作用を考慮する必要がある。また、 η に対しては、1分子当り1ヶ以下のからみあいも有効に寄与する。さらに極度に低分子量の系に対しては、修正 Rouse 理論が適用し得る可能性がある。

第8章 高分子準濃厚溶液の遅い流れ

8.1. 序論

Ferry等の高分子稀薄溶液の粘弾性の研究の結果⁵²あるいは第6章で述べた高分子稀薄溶液の遅い流れの研究の結果によれば、極度に稀薄ではないような高分子溶液は、みかけ上高分子セグメント間の流体力学的相互作用が消滅したかのような挙動を示す。このみかけ上のすぬけ効果は、流体力学的相互作用の消滅に由来するものではないことが第6章において示された。実際同一のセグメントが同一の溶媒中において、濃度の異なるに従って、流れを乱す程度を異にするという考えは、奇異である。この現象が濃度の増加と共に顕著になるということは、その原因が分子間相互作用にあることを示唆している。したがって上述の高分子稀薄溶液のみかけのすぬけ効果の本質を知るためには、むしろ高分子間相互作用が支配的と考えられ、さらに高濃度の領域における知識が必要である。一方高分子濃厚溶液においては高分子鎖間からみあいによって構成される凝ゴム状構造が力学的性質を支配していると考えられているが、高分子鎖間からみあいの力学的性質は第6章でみたように、非常に複雑である。この高分子鎖間からみあいの性質を調べるためには、凝ゴム状構造が充分発達していないと考えられる濃度領域における知識が有用であろう。この考えに従って、この章では、典型的な稀薄溶液の性質を示す濃度領域と濃厚溶液の性質を示す濃度領域の中間の濃度における高分子溶液の力学的性質を調べる。この濃度領域の溶液をここでは高分子準濃厚溶液と呼ぶことにする。

高分子準濃厚溶液は定常流に際しては著しい非ニュートン粘性を示し、また大きい法線応力⁴⁵を示すが、その法線応力の値が平行平板型あるいは円錐-円板型のレオメータでは比較的不安定で測定しにくい。高分子準濃厚溶液の法線応力の不安定さは Lodge 等によっても観察されており、準濃厚溶液を特長づける性質のひとつと考えてよいかも知れない。本章では、この問題に直接とりくむことはさけて、線型粘弾性の方法で研究を行なう。

8.2. 実験

8.2.1. 装置および方法

同心円筒型レオメータで複素弾性率 G^* の実部 G' および虚部 G'' を測定し、その角周波数 ω に対する依存性の定性的考察および G^* から求めた定常コンプライアンス J_e の濃度および分子量依存性に関する考察を行なう。

8.2.2. 試料

試料はポリスチレンのアロクロール 1248 溶液である。ポリスチレンは第 7 章で用いた熱重合ポリスチレンの一部である。また、溶媒のアロクロール 1248 は Monsanto Chemicals 社製の塩素化ジフェニルで 30°C における粘度は 1.25 ポイズである。

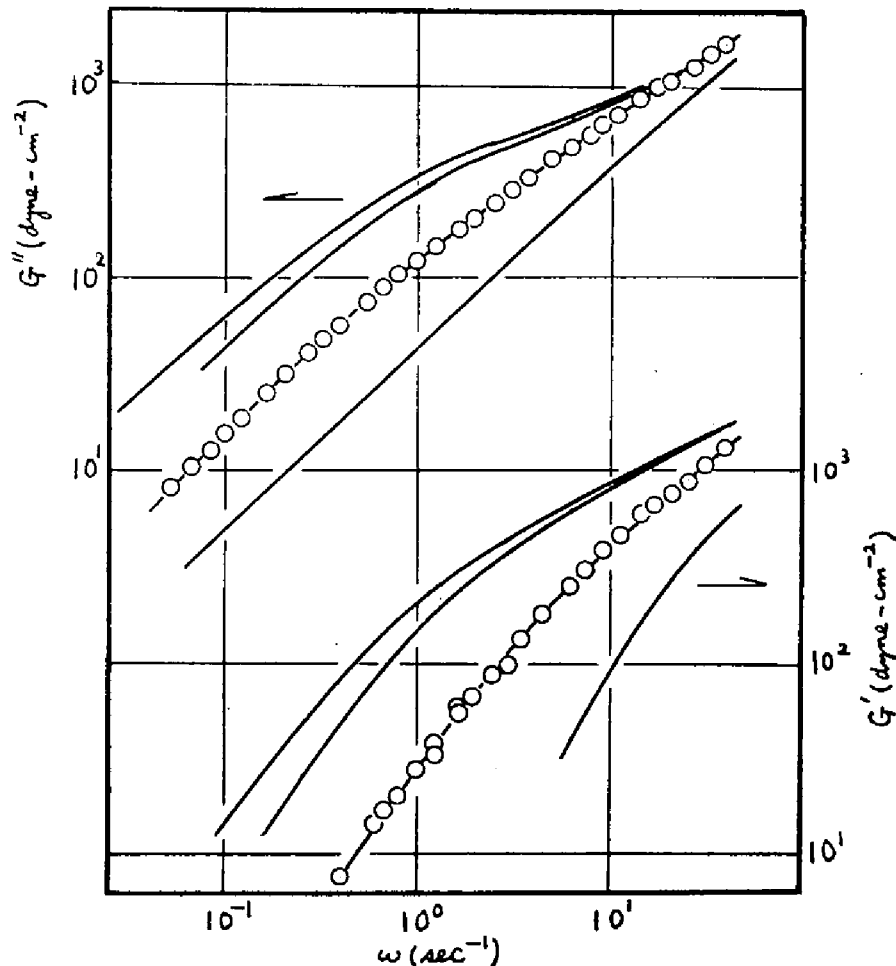
8.3. 結果および考察

8.3.1. 測定結果

種々の分子量のポリスチレンの 3wt% アロクロール溶液の複素弾性

率の実部 G' および虚部 G'' を角周波数 ω に対して第1図に示す。またポリスチレン T40 の種々の濃度のアロクロール溶液の G' および G'' を第2図に示す。これらの図において定性的にはつぎの点が特長的である。

i). 比較的高濃度または高分子量の系 (T40, T60 の 3 wt% 溶液, T40 の 2 wt% 溶液) では $\log G''$ と $\log \omega$ の関係において ω の大きいところで変曲点がみられる。 $G''(\omega=1/\tau)$ は緩和時間の分布函数 $H(\tau)$ に対する 0 次近似であるから、この変曲点は高分子準濃厚溶液の緩和スペクトルの特長を示すといふことができる。

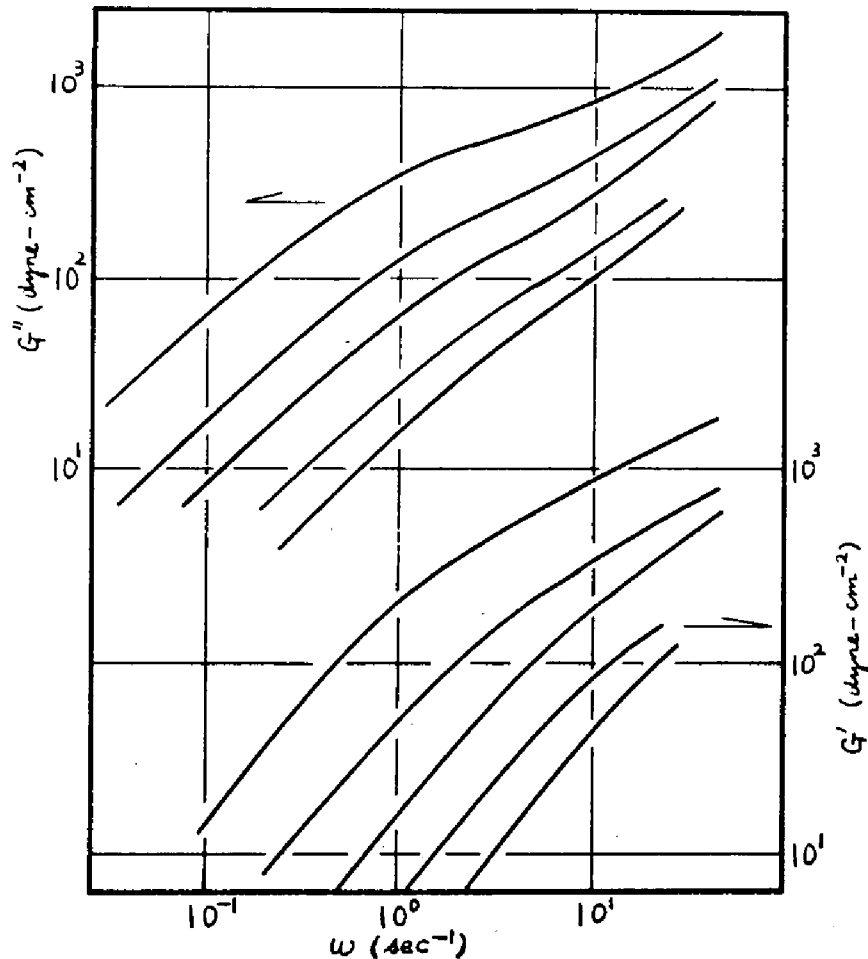


第1図 ポリスチレンの 3 wt% アロクロール溶液。
種々弾性率 $M_v \times 10^{-4}$
左から順に PS, T40, T60, T80, T115. 各測定値は
T80 の値のみを示したが、他の値も同程度の精度である。

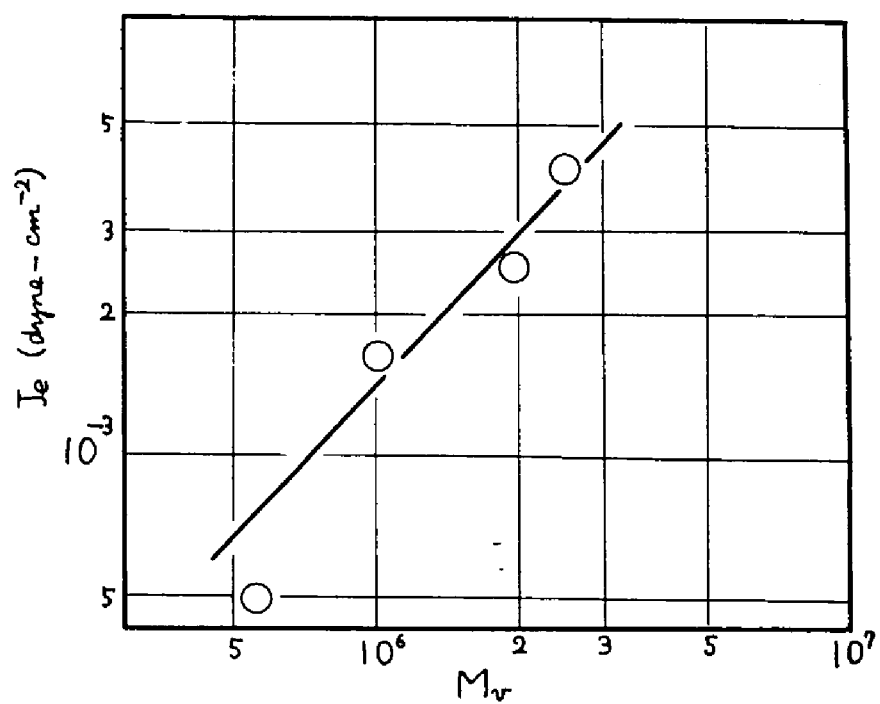
ii) 同一濃度の比較的高分子量の系において、 G' および G'' 、特に G'' の高周波数域において、分子量依存性が存在しない。この傾向はi)で述べた変曲点の出現する系で、その変曲点以上の角周波数域において著しい。

iii) 高周波数域においては分子量、濃度の増加と共に G' と G'' は近くなり、濃度および分子量が最大であるT40の3wt%溶液では、高周波数域で G' と G'' の大きさが逆転して、 $G'' < G'$ となる。

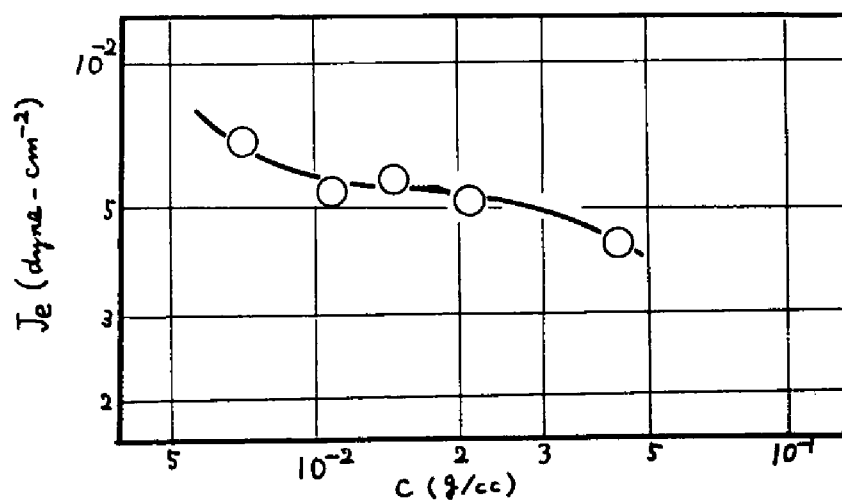
一方第1図および第2図から求めた定常ずりコンプライアンスの分子量および濃度依存性を第3図および第4図に示す。明らかに J_e はM



第2図 ポリスチレン(T40)-アロクロール溶液の
複素弾性率
濃度(wt%)は左から; 3.0, 2.0, 1.5, 1.0, 0.75.



第3図 ポリスチレン-アロクロール系 (3.0 wt%) の
定常コンプライアンス



第4図 ポリスチレン (T40)-アロクロール系の
定常コンプライアンス。

に比例し、 c にはほとんど依存しない。すなわち

$$J_2 \propto M/c^0 \quad 1)$$

この結果は第7章で述べた濃厚溶液に対する結果には似ていないが、第6章の稀薄溶液の結果には若干似たところがある。すなわち $\eta \gg \eta_0$ であることを考慮して第1式の結果を第6章で定義したパラメータ η であらわしてみると

$$\eta \propto M^0 c \quad 2)$$

となり、 η は分子量よりは濃度に強く依存し、濃度と共に増加する点で、単分散高分子の稀薄溶液に對して得られた結果に類似している。

8.3.2. 定常コンプライアンスに関する考察

念のため第7章で述べた、からみあい生成の臨界分子量 M_c は

$$c M_c = 4 \times 10^4 \quad 3)$$

から決めると、3 wt% 溶液の場合 $M_c = 9.2 \times 10^5$ であり、また $M_c = 2.51 \times 10^6$ に対応する濃度は 1.1 wt% である。したがって第1図および第2図はこれらの値の両側にわたる濃度-分子量の領域を含んでいることがわかる。勿論第3式が意味をもつのは c がかなり大きい場合に限られ、 c の小さいときは、第3式で決めた M_c の両側の分子量範囲において粘度の分子量依存性は極端にかわることはない。したがって第1図、第2図の系のように c の小さい系については M_c はからみあいによる一時的網目構造の生成の尺度にはならなくて単に、分子間相互作用が有効である濃度領域のひとつの目安になるにすぎない。

熱重合高分子に対して、 M_c を含むような濃度領域において得られた

すの、濃度-分子量依存性は、稀薄溶液あるいは濃厚溶液に対するものとは極度に異なっているが、単分散高分子の稀薄溶液に対して得られたものと類似である。この現象の分子論的解釈を試みるために、実験結果を整理しておく。

i) パラメータ γ は、無限稀釈状態では一定値(単分散高分子では 0.2)になるが、ある程度以上の濃度では濃度と共に増加し、分子量と共にわずかに増加する。

ii) γ の増加しはじめる濃度は分子量分布の鋭いほど低い。また溶媒粘度が高いほど低い。

このような性質はつぎのように分子の集合を考えると説明することが出来る。高分子濃厚溶液においては分子間からみあいが、ようやく顕著になりはじめるので、からみあいによってつながった部分は溶液中の広い体積にひろがることはなく、数箇の分子をひとまとめにするのみであると考えられる。これは溶液の平衡状態において濃度の不均一が存在するということではなくともよく、ただ運動の際に1点に働く力からみあいを位って系全体には及ばず数箇の分子にのみ位わるということである。個々の集合相互の間には特に大きな力学的相互作用はないような“分子量” M^* の分子集合が存在して、稀薄溶液中の高分子と同じ力学的挙動を示すと仮定すると、パラメータ γ の濃度-分子量依存性は*

$$\gamma = 0.2 M^* / M \quad 4)$$

* この関係はつぎのようにして導かれる。“分子量” M^* の Zimm 模型に対する γ の値は $0.206 = (CRT/M^*) J_2$ で与えられ、またこの系に対する γ の測定値は $\gamma = (CRT/M) J_2$ で与えられる。この二式の比をとると第4式が得られる。ただし上式の中で $(z/2 - z_0)^2$ の因子は $z \gg z_0$ であるので省いた。

という関係も満たす。いま M^* に対して簡単な例として次の形を仮定してみる

$$M^* \propto M^\alpha c^\beta \quad 5)$$

ここで $\alpha \geq 1$, $\beta \equiv 1$ であれば上述の結果 i) の性質が説明できるが、これらの数の選択は、分子の集合を考える際には、かなり妥当なものであろう。さらに第4式の σ は分子集合体の“分子量”分布に依存し、分布が広くなると飛躍的に大きくなるが、分子集合体を考える際には、もとの分子量分布の形に関係なく“分子量”分布は広いはずである。したがってもとの分子量分布が最確分布に近い場合には、分子の集合によって平均“分子量”は増加するが“分子量”分布が急激にひろがることはなく、この場合の σ の増加の原因は平均“分子量”の増加のみである。一方もとの分子量分布が鋭い場合は c の増加と共に“分子量” M^* が増加する際にはかならず“分子量”分布が広くなり、 σ の増加する度合いも大きい。これは上述の性質 ii) のうちの分子量分布に関する部分の説明として充分妥当であらう。性質 iii) の中の溶媒粘度に関する問題は、上述の仮定が正しいとした場合、分子集合なるものが平衡的なものでないことを示唆している。したがって、この仮定は、平衡論的な実験で検証することはできない可能性がある。現在のところ、この仮定を調べる別の方法は見出されていない。

8.3.3. この章の結論

分子量の充分高い高分子の準濃厚溶液(約1~3%)においては、定常コンプライアンス J_e は分子量 M に比例し、濃度 c には依存しない。この性質は高分子稀薄溶液において Jerry 等が見出した見かけ上のすねけ効

果と類似のものであるが、すぬけ効果を考えるよりは高分子の集合を仮定する方が無理なく解釈できる。すなわち高分子半濃厚溶液中においては数箇の高分子が集り、その“分子量” M^* が cM に比例するような集合体ができ、それが流動の際の応力に対して弾性分子として寄与する。この集合体の示すべき緩和スペクトルの形については第12章で論じる。

第9章 高分子鎖間からみあいについて

9.1. 序論

高分子濃厚溶液の力学的挙動を支配する分子間相互作用は一般に高分子鎖間のからみあいと呼ばれている。この概念のそもそもの始まりはつぎの2つの観察に基づくものである。

i) 高分子濃厚溶液の粘度 η と分子量 M の関係は、ある臨界分子量 M_c を境にして急変し、また M_c は高分子種と濃度 c で定まる量である。すなわち、多くの場合

$$c M_c = \text{定数} \quad (1a)$$

$$\eta \propto M^{3.4} \quad (M > M_c) \quad (1b)$$

$$\eta \propto M^{1 \sim 2} \quad (M < M_c) \quad (1c)$$

この現象は分子量が M_c を越えると、高分子が互にからみあうために起ると考えられている。

ii) 高分子間に架橋があって網目状になっている高分子系では、緩和弾性率 $G(t)$ に平衡値 G_e があつて、架橋点間分子量を M_c とするとつぎの関係がある。

$$G_e = cRT/M_c \quad (2)$$

一方高分子濃厚溶液においても $G(t)$ が時間 t に依存しない領域があつて、そのときの $G(t)$ の値をかりに G_e として第2式から M_c を求めてみるとその値は第1a式で述べた M_c とつぎの関係にある。⁶⁴

$$M_c \doteq 2 M_e \quad (3)$$

この2つの結果および高分子濃厚溶液中では高分子は孤立すること

なく、ぎっしりつまっているであろうという考えから、高分子間にはからみあいがあり、一時的な網目構造が存在し、そのからみあい点間長さに相当する分子量が M_e であるという考えが形成され、信じられている。

現存する高分子濃厚溶液の力学的挙動に関する分子理論で、線型粘弾性の緩和スペクトル $H(\tau)$ の形を一応記述できるようなものは、からみあいが存在すると仮定し、そのからみあい点間鎖長は一樣であると仮定したうえで、からみあい点の力学的挙動を考えるという論理で組み立てられている。

その力学的性質に対する考え方の差から、いまのところ2つの代表的な理論の型ができている。そのひとつは修正 Rouse²⁶ 理論、Marvin²⁷ の理論などに代表されるもので、からみあい点をまさつの点であると規定する。

もうひとつは林²⁹ の理論であって、からみあい点はまさつの点であるが、その他にさらに、からみあいによって系が弾性的つながりをもつことを重視する。これらの理論は定性的には類似の緩和スペクトルを与えるが、定量的な観点からは、当然異なる性質を予言する。したがって実験との比較によって、はじめに仮定したからみあいの性質の当否を検討することができる。その一例は第7章において行なわれた定常コンプライアンスの分子量依存性の検討である。このように力学的性質のうち適当に数値化し得るものはこの目的に用い得る可能性がある。

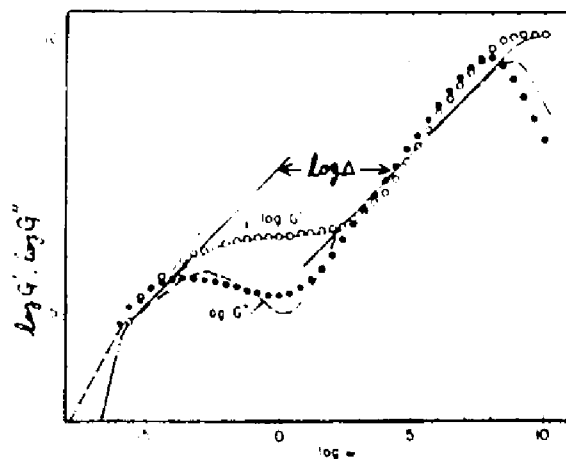
通常の高分子の線型粘弾性に関する量には、この条件を満たすものがある。たとえば損失コンプライアンスは角周波数に対して極大値をもつが、その値 J''_{max} および対応する角周波数 $\omega_{J''_{max}}$ は理論上 M_e と関連づけられる。Ferry は Marvin の理論を用いて J''_{max} などから M_e を求め、その値は用いた測定値の種類に関係なくほとんど等しいと結論している。^{6R}

Ferry の著書がレオロジー研究のひとつの手本になっている現状では、この結論に従って、からみあい点の力学挙動は単純にまさつたのであるという考えが一般に受けいられている。しかしながら第7章で結論したように、この考えは誤っている可能性が濃厚である。状況を対等にするためには林の理論による M_e の評価についても検討するのが当然である。この章では林の理論に従って線型粘弾性の諸量と M_e の関係を求め Marvin の理論と比較検討することにする。

9.2. 線型粘弾性の諸量と M_e の関係

9.2.1. Marvin の理論における関係

Marvin 等は第3章第39式であらわされる Marvin の理論についてパラメータの値を適当に仮定して複素弾性率、複素コンプライアンスの数値計算を行なった。⁶⁵ 計算結果の一例を第1図に示す。丸印はポリイソブチレンの複素弾性率の実部 G' および虚部 G'' の測定値であって、曲線はこれらに対する Marvin の理論による理論値である。理論値は実験値の傾向をよく表現しているということができる。パラメータをいろいろかえて計算を行なった結果、線型粘弾性の測定量のいくつかがからみあい点間長さを⁶⁴⁾を用いて表現されている。



第1図 Marvin の理論の実験との比較
(ポリイソブチレンの複素弾性率)

丸印は測定値、曲線は理論値。

その関係を第1表に示す。ここで M_{em} と書いたのは、いままで M_e と書いてきた

たものに対する, Marvin の理論の値である。その他の量は c は g/cc であ
 らわした濃度, R はガス定数, T は絶対温度, M は分子量, η は粘度である。
 第1行に示した測定量は、つぎのようなものである。まず J''_{max} は損失コ
 ンプライアンスの極大値で、この極大に対応する角周波数が $\omega_{J''_{max}}$ であ
 る。また G''_{max} は損失弾性率 G'' の極大値であり、 $\omega_{G''_{max}}$ は対応する角周
 波数である。また $\tan \delta_{min}$ は損失正接の極小値をあらわす。 G'_i は動的
 弾性率 G' の角周波数依存性における $\log G'$ と $\log \omega$ の関係の変曲点に
 当る G' の値である。また Δ は Marvin の理論における緩和スペクトルの
 箱型部分の幅であるが、実際上は $\log G''$ と $\log \omega$ の関係において勾配が
 $1/2$ になる2つの部分間の時間尺度上の幅である。第1図に、 Δ の実際
 的定義を示す。また M_c は第1章および1c式にあらわれる量で、第1表
 における $M_c = 2M_{em}$ は Marvin の理論の仮定に含まれるものである。
 この表に掲げた関係を用いて Jerry 等は多くの系の M_{em} を求めている。

測定量	Marvin の理論	林 の 理 論	M_{em} の M_{em} による表現
J''_{max}	$0.32 M_{em} / CRT$	$(0.35 M_{em} / CRT) (M_{em} / M)^{0.4}$	$0.95 M_{em}^{0.72} M^{0.28}$
$\omega_{J''_{max}}$	$(1.33 CRT / M \eta) (M / M_{em})^{4.8}$	$(1.65 CRT / M \eta) (M / M_{em})^{5.0}$	$1.46 M_{em}^{0.88} M^{0.12}$
G''_{max}	$0.32 CRT / M_{em}$	—————	—————
$\omega_{G''_{max}}$	$(2.64 CRT / M \eta) (M / M_{em})^{1.9}$	—————	—————
$\tan \delta_{min}$	$1.02 (2 M_{em} / M)^{0.80}$	$0.69 (M_{em} / M)^{0.38}$	$18.2 M_{em}^{2.1} M^{-1.1}$
G'_i	$5 CRT / 6 M_{em}$	$(CRT / M_{em}) \ln (M / M_{em})$	$1.08 M_{em}^{0.76} M^{0.24}$
Δ	$(M / 2 M_{em})^{2.4}$	$0.43 (M / M_{em})^{3.5}$	$0.82 M_{em}^{0.72} M^{0.28}$
M_c	$2 M_{em}$	$1.52 M_{em}$	$1.33 M_{em}$

第1表 線型粘弾性の測定量と高分子鎖間からみえ
 点間分子量の関係。

9.2.2. 林の理論における関係

林の理論を用いて測定値から求められる M_e を M_{eH} と記そう。ここでは M_{eH} と M_{eH} の比較を行なうのであるから、第1表に記した測定値と M_{eH} の関係を求める必要がある。第3章第41式に記した緩和スペクトルから直接必要な関係を求めることはできないから、パラメータに適当な値を与えて複素弾性率および複素コンプライアンスを計算する。第3章第41式の緩和スペクトルを用いると複素弾性率 $G^*(i\omega)$ はつぎのように書くことができる。

$$G^*(i\omega) = (CRTk/M_0) \int_{\tau_0}^{\tau_c} (i\omega\tau/1+i\omega\tau)(\tau_0/\tau)^{1/2} (d\tau/\tau) \\ + (CRTk/3.5M_{eH}) \int_{\tau_0}^{\tau_0} (i\omega\tau/1+i\omega\tau)(d\tau/\tau) \quad (4)$$

この式は変数変換によって計算しやすい形に書くことができる。すなわち

$$g^*(i\zeta) = g'(\zeta) + i g''(\zeta) \\ = 3.5 M_{eH} G^*(i\omega) / CRTk \quad (5a)$$

$$\zeta = \omega \tau_c \quad (5b)$$

とおくと

$$g^*(i\zeta) = 3.5 \zeta^{1/2} / 2 \int_{\zeta^2}^{\zeta} (i x^{-1/2} / 1 + i x) dx + \int_{\zeta}^{Q\zeta} (i / 1 + i x) dx \quad (6)$$

と書くことができる。ただし $\zeta = M_{eH}/M_0$, $Q = (M/M_{eH})^{2.5}$ である。 ζ はからみあい点間のセグメント数で、 $\zeta \gg 1$ である。この章の議論では、 ζ の比較的大きいところか問題であるが、その場合には第6式右辺第2項が大きいので第1項の積分下限は0としてもよい。したがって g^* は Q を与えれば ζ の函数として定めることができる。第6式の積分はすべて初等的に行なうことができる、次の結果を得る。

$$g'(z) = \frac{3.5z^{1/2}}{4\sqrt{2}} \left[\ln \frac{z - \sqrt{2z} + 1}{z + \sqrt{2z} + 1} + 2 \tan^{-1} \frac{\sqrt{2z}}{1-z} \right] + \frac{1}{2} \ln \frac{(2z)^2 + 1}{z^2 + 1} \quad (7a)$$

$$g''(z) = \frac{3.5z^{1/2}}{4\sqrt{2}} \left[\ln \frac{z + \sqrt{2z} + 1}{z - \sqrt{2z} + 1} + 2 \tan^{-1} \frac{\sqrt{2z}}{1-z} \right] + \tan^{-1} 2z - \tan^{-1} z \quad (7b)$$

ここでパラメータ M/M_{en} を 5, 10, 20, 30, 40, 50 とし第7式の数値を z に対して計算し、その結果を第2表に記した。また $M/M_{en} = 20$ の場合の g' および g'' と z の関係を第2a図に示した。両対数尺度では g' および g'' と z の関係曲線は G' および G'' と ω のものと同じ形である。この図から G' および G'' の ω 依存性は通常の高分子物質のものによく似た形をしているが、 G'' に極大値が存在しないことがわかる。

つぎに複素コンプライアンス $J^*(i\omega)$ を求めるためにつぎのように定義する。

$$\begin{aligned} j^*(iz) &= j'(z) - i j''(z) \\ &= 1/g^*(iz) \end{aligned} \quad (8)$$

この量は $J^*(i\omega)$ とつぎの関係にある。

$$j^*(iz) = (CRTk/3.5 M_{en}) J^*(i\omega) \quad (9)$$

第8式に従って第2表の値を用いて j' および j'' が計算できる。この計算は面倒でないので数値は示さない。 $M/M_{en} = 20$ の場合の結果を第2b図に示す。 $\log j'$ および $\log j''$ と $\log z$ との関係は曲線の形に関する限り、 $\log J'$ および $\log J''$ と $\log \omega$ の関係と同じである。第2b図は高分子物質の複素コンプライアンスの形をよくあらわしている。また損失正接は

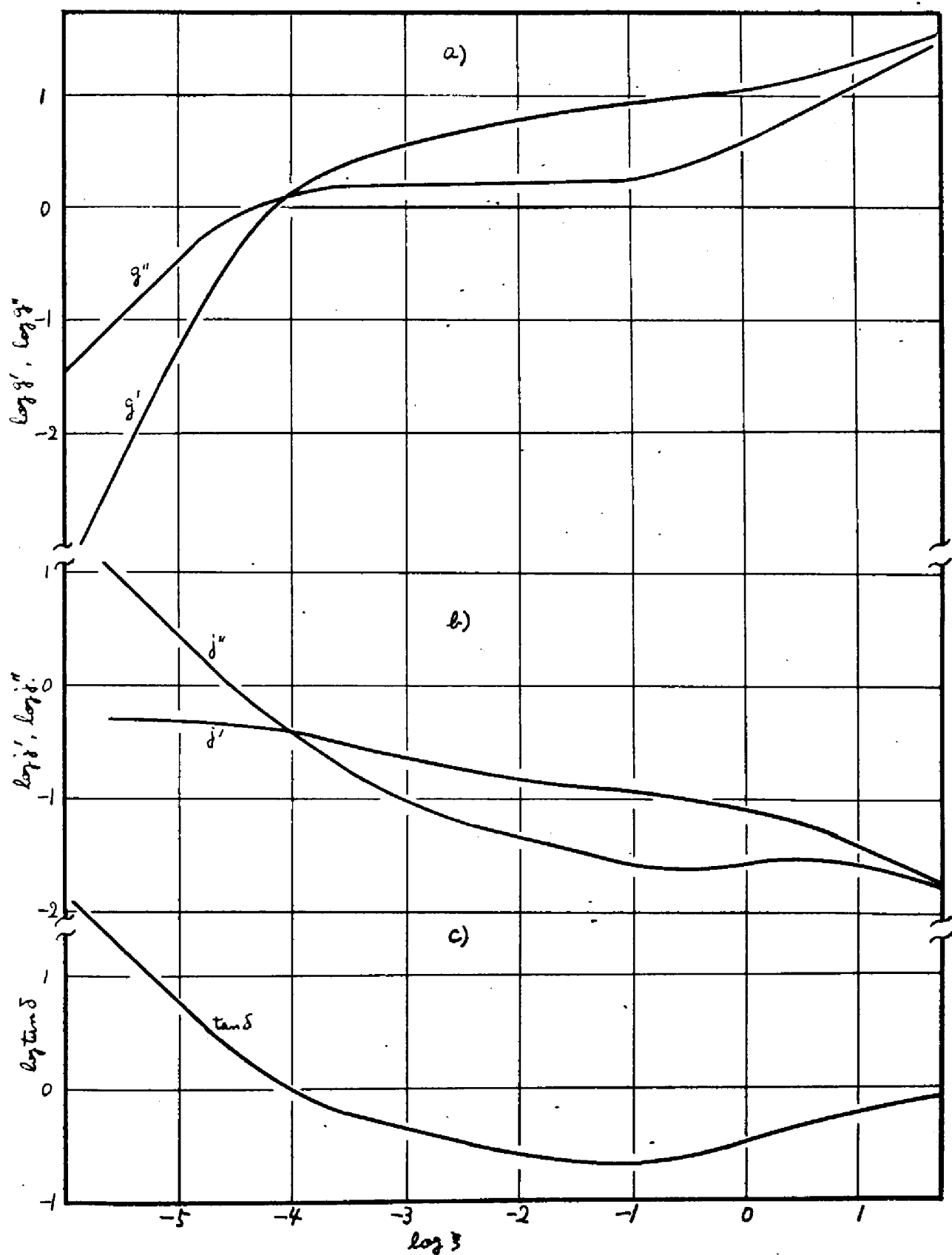
$$\tan \delta = g''/g' \quad (10)$$

で計算できる。この場合も $M/M_{en} = 20$ の場合の結果のみを第2c図に示す。この曲線の形も高分子物質のものによく似ている。

M/Men	50		40		30		20		10		5	
ξ	g'	g''	g'	g''	g'	g''	g'	g''	g'	g''	g'	g''
1×10^{-6}	2.9×10^{-1}	7.2×10^{-1}	7.5×10^{-2}	3.9×10^{-1}	1.10×10^{-2}	1.45×10^{-1}						
2	7.1	1.06×10^0	2.5×10^{-1}	6.8	4.2	2.9						
3	1.10×10^0	1.20	4.5	8.9	9.0×10^{-1}	4.2	6.0×10^{-1}	1.09×10^{-1}				
5	1.50	1.35	8.3	1.11×10^0	2.2	6.4	1.60×10^{-2}	1.80				
7	1.90	1.40	1.10×10^0	1.22	3.6	8.0	3.2	2.5				
1×10^{-5}	2.2	1.46	1.50	1.32	6.0	9.8	6.0	3.6				
2	2.9	1.50	2.1	1.42	1.20×10^0	1.23×10^0	2.1×10^{-1}	6.3				
3	3.3	1.52	2.5	1.49	1.50	1.35	3.9	8.2				
5	3.8	1.55	3.0	1.54	2.0	1.43	7.4	1.08×10^0				
7	4.1	1.56	3.4	1.57	2.4	1.48	1.02×10^0	1.19				
1×10^{-4}	4.5	1.57	3.7	1.58	2.7	1.50	1.40	1.30	4.8×10^{-2}	3.1×10^{-1}		
2	5.2	1.57	4.4	1.57	3.4	1.52	2.0	1.42	1.70×10^{-1}	5.6		
3	5.6	1.57	4.8	1.57	3.8	1.54	2.4	1.48	3.2	7.6		
5	6.1	1.57	5.3	1.57	4.3	1.56	2.9	1.50	6.4	1.00×10^0		
7	6.4	1.57	5.6	1.57	4.7	1.57	3.3	1.52	9.0	1.15		
1×10^{-3}	6.8	1.57	6.0	1.57	5.0	1.57	3.6	1.54	1.20×10^0	1.26	3.8×10^{-2}	2.8×10^{-1}
2	7.5	1.57	6.7	1.57	5.6	1.57	4.3	1.56	1.90	1.44	1.40×10^{-1}	5.1
3	8.0	1.57	7.1	1.57	6.1	1.57	4.7	1.57	2.3	1.48	2.7	7.0
5	8.6	1.57	7.6	1.57	6.6	1.57	5.2	1.57	2.8	1.50	5.6	9.5
7	8.8	1.57	8.0	1.57	7.0	1.57	5.5	1.57	3.1	1.52	8.0	1.10×10^0
1×10^{-2}	9.2	1.60	8.4	1.60	7.4	1.60	5.9	1.60	3.5	1.57	1.10×10^0	1.26
2	9.9	1.62	9.1	1.62	8.0	1.62	6.6	1.62	4.2	1.60	1.80	1.45
3	1.03×10^1	1.65	9.5	1.65	8.5	1.65	7.0	1.65	4.6	1.65	2.2	1.52
5	1.08	1.70	1.00×10^1	1.70	9.1	1.70	7.5	1.70	5.1	1.70	2.7	1.63
7	1.11	1.75	1.04	1.75	9.4	1.75	7.9	1.75	5.4	1.75	3.0	1.69
1×10^{-1}	1.15	1.83	1.07	1.83	9.7	1.83	8.2	1.83	5.7	1.83	3.9	1.79
2	1.22	2.1	1.15	2.1	1.05×10^1	2.1	9.1	2.1	6.5	2.1	4.1	2.1
3	1.26	2.3	1.18	2.3	1.09	2.3	9.5	2.3	7.0	2.3	4.5	2.3
5	1.33	2.8	1.26	2.8	1.15	2.8	1.02×10^1	2.8	7.6	2.8	5.2	2.8
7	1.40	3.2	1.32	3.2	1.21	3.2	1.05	3.2	8.1	3.2	5.6	3.2
1×10^0	1.43	3.8	1.38	3.8	1.28	3.8	1.12	3.8	8.6	3.8	6.5	3.8
2	1.59	5.4	1.50	5.4	1.40	5.4	1.27	5.4	1.02×10^1	5.4	7.6	5.4
3	1.71	6.7	1.62	6.7	1.52	6.7	1.38	6.7	1.14	6.7	8.8	6.7
5	1.89	8.6	1.82	8.6	1.72	8.6	1.57	8.6	1.33	8.6	1.09×10^1	8.6
7	2.1	1.03×10^1	1.98	1.03×10^1	1.88	1.03×10^1	1.74	1.04×10^1	1.50	1.04×10^1	1.26	1.04×10^1
1×10^1	2.3	1.19	2.2	1.19	2.1	1.19	1.78	1.19	1.74	1.19	1.50	1.19
2	2.7	1.69	2.7	1.69	2.6	1.69	2.4	1.69	2.2	1.69	1.95	1.69
3	3.1	2.1	3.1	2.1	3.0	2.1	2.8	2.1	2.6	2.1	2.4	2.1
5	3.7	2.7	3.7	2.7	3.6	2.7	3.4	2.7	3.2	2.7	3.0	2.7
7	4.2	3.2	4.2	3.2	4.1	3.2	3.9	3.2	3.7	3.2	3.5	3.2

$$\xi = (3.5 \text{ Men}^2 / \text{CRT}) (\text{Men} / M)^{3.5}, \quad G' + iG'' = (\text{CRT} / 3.5 \text{ Men}) (g' + i g'').$$

第2表 林の理論による複素弾性率の計算値



第2図 林の理論による複素弾性率, 複素コンプライアンスおよび損失正接 ($M/M_{0H}=20$ の場合).

以上の数値計算の結果を用いて第1表に掲げた可測量 J_{\max}^* , $\omega_{J_{\max}}^*$, ...
 などと M_{en} の関係が求められる。その結果を第1表第3行に示す。こ
 の表では第2a)図の G'' の極大の欠陥の結果, G_{\max}'' および対応する $\omega_{G_{\max}}''$
 に関する関係は欠けている。また $\omega_{J_{\max}}^*$ を定める際には第5&式から τ_c
 の値を与えなければならないが、これは粘度 η に対するつぎの関係から
 与えられることができる。

$$\tau_c = (CRT/3.5 M_{\text{en}}) Q \tau_0 \quad (Q \gg 1) \quad (11)$$

また $M_c = 1.52 M_{\text{en}}$ という関係は τ_c と M の関係から得られたもので、林
 の論文に記しているものである。第1表からわかるように同一の測定値
 に対して林の理論で求められる M_c の値は Marwin の理論で得られる
 ものとは異なっている。

これらの関係を用いて M_c の値を求める場合、いずれの理論でも測定値
 は同一であるから M_{en} から M_c を求める関係が存在する。例えば J_{\max}^*
 に関しては

$$0.32 M_{\text{en}}/CRT = (0.35 M_{\text{en}}/CRT)(M_{\text{en}}/M)^{0.4}$$

であるから、次の関係が得られる。

$$M_{\text{en}} = 0.95 M_{\text{en}}^{0.72} M^{0.28}$$

各々の測定値に対応して得られたこのような関係を第1表第4行に示
 す。この関係を用いて Jerry 等が求めた M_{en} の値を M_c に換算するこ
 とができる。

9.3. 両理論による M_c の評価および考察

9.3.1. M_c の評価

Marvinの理論を用いたMemの評価は Ferry等によって広く行なわれており、Ferryの著書⁶⁴およびPorter等の綜説から、その値を知ることができ、これらのデータのうち分子量濃度などの明記してあるものはすべて第1表の關係を用いてMemにかえることができる。換算可能なもののうちひとつの試料について第1表に示した測定量のすくなくとも2つ以上についてMemが求められているものを第3表に示した。この表で J_{max} , ωJ_{max} , $\tan \delta_{min}$, Δ , G'_i と記した行の値は第1表に従って、これらの測定量から求められたMemおよびMemの値である。 J'_i と記したものは動的コンプライアンス J' に対する $\log J'$ と $\log \omega$ 關係における変曲点の値から求めたもの、また J_A と記した行の値はクリープコンプライアンスの Andrade のプロットにおける切片、いわゆる Andrade creep intercept から求められたものである。 J'_i および J_A は実験的に、 $1/G'_i$ に等しいことが知られているので、その逆数を G'_i として、第1表の關係を適用したものである。

この表から明らかなことは、多くの試料に対するからみあり点間分子量は杯の理論ではそれを求めた測定量の種類に依存しないが、Marvinの理論では明らかにその種類に依存する。Memの値は $\tan \delta_{min}$, G'_i , ωJ_{max} から得られたものが最も大きく、 J_{max} , J'_i , J_A から求めたものが中間で、 Δ から求めたものが最小であつて、その大きさのちがいは最大約5倍に達する。またMemとMemを比較するとMemの方が数倍大きい。これらの結果に対して、ポリエチレンオキサイドの結果のみが例外であつて、Memでは $\tan \delta_{min}$ から求めたものと J'_i から求めたものがよく一致し、Memでは約4倍のちがいがある。

高分子(溶液)	Mem X 10 ⁻⁴ (Marvin の理論)						Mem X 10 ⁻⁴ (林 の理論)							
	J _{max}	ω _{J_{max}}	t _{undim}	Δ	J'	J _A	G'	J _{max}	ω _{J_{max}}	t _{undim}	Δ	J'	J _A	G'
ホリイワレン (NBS)	0.78	1.35			0.90		1.23	3.16	3.63			3.37		4.07
ホリイワレン (98% 純度)														
セレン														
v ₂ = 1.000	0.76	1.76	2.92					3.23	3.32	3.77				
v ₂ = 0.905	0.75	1.57	3.28					4.06	2.54	4.74				
ホリイワレン 酸プロピル														
-7% 酸プロピル														
v ₂ = 0.334	6.10	11.6				5.75		14.1	25.1				16.9	
0.445	3.69	5.55				5.08		12.6	12.9				15.2	
0.549	2.10	3.34				2.80		8.13	8.50				9.85	
0.654	1.31	2.48				1.63		5.89	6.30				6.50	
1.000	1.31	2.30						5.89	5.89					
ホリイワレン 酸プロピル	0.86	1.63						9.31	4.26					
ホリイワレン 酸プロピル	3.06	4.59						11.5	11.5					
ホリイワレン 酸プロピル	6.54	11.5	14.7	4.95				16.6	14.8	7.65	13.8			
ホリイワレン ビニル	1.46	2.49		0.74				3.54	3.15		2.40			
ホリイワレン オキサライド			0.32		0.31					0.12		0.82		

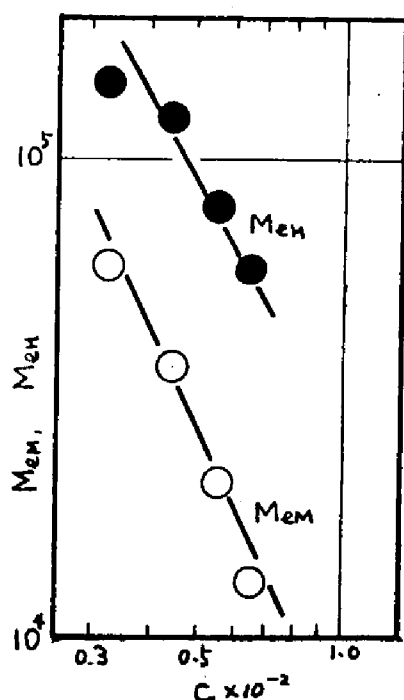
第3表 高分子鎖のからみあい点間分子量

つぎに Jerry 等によって M_{em} が求められているもののうちひとつの試料について濃度依存性が調べられている系の M_{em} および M_{en} における濃度依存性について調べた。そのひとつはポリメタクリル酸ブチルのフタル酸ジエチル溶液である。結果を第3a図に示す。 M_{em} については J_A および J_{max} から求めたものと $\omega_{J_{max}}$ から求めたものには大差があるが濃度依存性に関しては、いずれも同じ傾向であるので、 M_{em} についても M_{en} についても J_{max} から得られたものを採用して濃度 c に対してプロットした。この図から

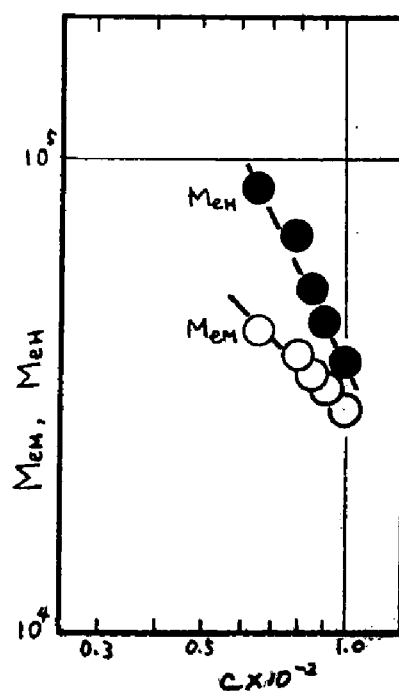
$$M_{em} \propto c^{-2.6} \quad (12a)$$

$$M_{en} \propto c^{-1.9} \quad (12b)$$

また、ポリイソブチレン-セタン系についての結果を第3b図に示す。この図の M_{em} および M_{en} は $\tan \delta_{min}$ から得られたものである。この図から次の結果が得られる。



a) ポリメタクリル酸ブチル-フタル酸ジエチル



b) ポリイソブチレン-セタン

第3図 からみあい点間分子量の濃度依存性

$$M_{em} \propto c^{-1.0} \quad (13a)$$

$$M_{em} \propto c^{-2.1} \quad (13b)$$

ひとつの試料についてからみあい点間分子量の濃度依存性の得られているものは第3図に示したもののほかは今のところ見出せない。

9.3.2. M_e の評価についての考察

前項で求められた、からみあい点間分子量の値について比較検討する。まず同一試料に対して測定量の種類に従って M_{em} は大きく変化し、 M_{eh} はほとんど変化しない。 M_{em} の変化のしかたは系統的であって、試料の種類に関係なく、測定量の種類 $\tan \delta_{min}$, $\omega J''_{max}$, G'_i , J_A , J'_i , J''_{max} , Δ の順に M_{em} が小さくなる。Jerry 等はこの傾向を M_e に関する分子量分布の影響であると説明し、 M_{em} の大きい値は高次平均分子量であるというのであるが、これに対する証拠はまったく知られていない。したがって現状では、測定値の種類にかかわらず一定の値が得られるという点に関しては林の理論による評価の方がすぐれている。すなわち、林の理論におけるからみあい点間分子量は Marvin の理論のものよりも安定したパラメータである。

からみあい点間分子量の値に関しては林の理論による値 M_{eh} の方が Marvin の理論による値 M_{em} の数倍大きいが、このこと自体は評価法の良否の判断の基準にならない。現在のところ M_e の値が M_e の評価法のひとつの基準とされている。ポリイソブチレンに対して多くの M_e のデータの平均値は大体 1.6×10^4 であって、これからは $M_{em} = 8.0 \times 10^3$, $M_{eh} = 1.1 \times 10^4$ という結果が得られる。この M_{em} の値は J''_{max} から得

られる値と一致するが、 M_{en} の値は他のどの測定量から求められた値に
対しても約 $1/3$ である。この結果は M_e の値に関して Marvin の理論
がよい評価を与えることを示すようにもみえるが、次の2点の欠点のた
めに判断の基準にはならない。すなわち

i) M_e は1箇の試料について得られる量でなく、また分子量分布の
影響をかなり受ける。

ii) いずれの理論も $M = M_e$ の近くの分子量に対して成立すること
は期待できない。

つぎに M_e の濃度依存性について考えよう。一般に M_e は c^{-1} に比例し、ポリ
メタクリル酸ブチル溶液のもののみが例外で $c^{-2.6}$ に比例すると信じられ
ているが、これを⁶⁴実証するデータは $c > 0.5 \text{ g/cc}$ の濃度範囲では第12a式お
よび第13a式にあげたもの以外には知られていない。第12a式の型の
濃度依存性が典型的な高分子であるポリイソブチレンに対して得られ
たことが妥当であるとしていわれる理由は $c < 0.5$ の領域における M_e の濃
度依存性が第13a式の型であること、および直観的な考えの結果である
とおもわれる。しかしながら第12b式および第13b式はいずれも $M_{en} \propto c^{-2}$
の形をしており、この形が $c > 0.5$ の濃度領域において、高分子の種類に関
係なく成り立つという考え方もあり、この考え方ももっともらしいもの
である。いずれにしても M_e の濃度依存性に関しては現在の程度のデー
タ数で結論を急ぐべきではないだろう。

9.3.3 この章の結論

高分子鎖間からみあいの、からみあい点間分子量は Marvin の理論

および林の理論を用いて種々の測定量から求めることができる。Marvinの理論を用いて求めた、からみあい点間分子量は、同一の試料に対するものであっても、測定値の種類に従って異なっており、その異なりぐあいは系統的である。林の理論についてはこの問題はなく、林の理論におけるからみあいの概念はMarvinの理論のものにくらべて、より自己無撞着的である。

林の理論に従って求められた、からみあい点間分子量は、従来いわれている値に比較して2~3倍大きく、またその濃度依存性に関しては濃度の2乗に逆比例する。からみあい点間分子量のこれらの性質は、Marvinの理論に従って得られたものとは異なっている。これらの性質に関していずれの理論から得られたものがより合理的であろうかは今後の実験にまたねばならない。

以上の結果および定常コンプライアンスの性質(第7章参照)からは、からみあい点の力学を単にまさつめとする考え方に対して懐疑的にならざるを得ない。からみあいを通じその弾性的相互作用に関する分子理論的な研究が更に必要であろう。

第10章 高分子稀薄溶液の遅い流れ

10.1. 序論

高分子稀薄溶液の線型粘弾性および遅い流れの性質は、単純なバネ-ビーズ模型の理論で記述することができ(第6章参照)。一方遅い流れの特長は稀薄溶液においては濃厚溶液などにくらべて顕著ではないが、すり応力 σ_{12} に対応する量である粘度については、流れの速度の影響が研究されている。法線応力 $(\sigma_{11}-\sigma_{22})$ および $(\sigma_{22}-\sigma_{33})$ は第6章でみたように通常は非常に小さい量であるので従来は研究されていなかったものがある。

さてバネ-ビーズ模型に対する定常流応力については第3章で述べたが、第6章で用いたパラメータを使って書くと次のようになる。

$$\begin{aligned}\eta_{12} &= \eta_0 \zeta_0 + (cRT/M) \sum_p \tau_p \cdot \eta \\ &= \eta_0\end{aligned}\tag{1a}$$

$$\begin{aligned}\sigma_{11}-\sigma_{22} &= (2cRT/M) \sum_p \tau_p^2 \cdot \eta^2 \\ &= (2\gamma M/cRT) (\gamma-\gamma_A)^2 \eta^2\end{aligned}\tag{1b}$$

$$\sigma_{22}-\sigma_{33} = 0\tag{1c}$$

ただし η は速度勾配、 τ_p は第3章第25式で与えられる緩和時間、 γ および γ_A は溶液および溶媒の粘度である。また γ は緩和時間の分布のしかたで定まる定数である(第3章第31,32式参照)。この理論によれば粘度 η_0/η も法線応力に関する類似の量 $(\sigma_{11}-\sigma_{22})/\eta^2$ も η に依存しない。しかしながら実際には、これらの量は η の減少函数である。このうち粘度の η 依存性に関しては、実験のみならず理論的な研究もあつた。その由來がいく

つか考えられている。²³ それらは高分子のかたさ、流体力学的相互作用の異方性、排除体積効果などであって、いずれも対応する理論がある。これらの理論によればほとんどの場合、極限粘度数 $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta - \eta_s)/\eta_s c$ の c 依存性は換算速度勾配 $\dot{\gamma} = M[\eta]_{c=0} \eta_s \dot{\gamma} / RT$ のみで定まる。すなわち $[\eta]/[\eta]_{c=0}$ は $\dot{\gamma}$ のみの函数である。実際同一種類の(分子量を異にする)高分子の同一溶媒中での粘度は、この関係も満たす場合が多い。しかしながら $[\eta]/[\eta]_{c=0}$ の $\dot{\gamma}$ による減少の程度は、どの理論でも同じ程度であって、実験との比較によって非ニュートン粘度の原因を確定することには未だ成功していない。

一方法線応力に関しては、稀薄溶液における解析例はないが、濃厚溶液に対しては適用されている Philippoff⁶⁷ の解析法がある。この解析法は、かなり粗雑な模型的理論に基づいているが、濃厚溶液の法線応力の整理にはかなり有効である。この章ではこの方法を用いて稀薄溶液の遅い定常ずり流動の際の応力を解析することを試みる。

10.2. Philippoff の解析法

Philippoff⁶⁷ によれば、粘弾性流体は弾性体としての性質と粘性体としての性質をあわせもっていて、応力は弾性体の性質をあらわす諸量でも書きあらわすことができる。弾性体はいわゆる大変形の理論(第2章第39式)にしたがう。したがって、ずり応力および主法線応力は、つぎのように書くことができる。

$$\sigma_{12} = G \Delta \quad 2a)$$

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = G \Delta^2 \quad 2b)$$

ただし G は弾性率であり、 λ は弾性的変形である*。弾性的な性格と粘性的な性格を関連づけるのは、弾性的変形の緩和を示す式である。すなわち、その緩和時間を τ として

$$\lambda = \tau \eta \quad , \quad \tau = \eta / G \quad (32)$$

あるいは

$$\lambda G = \eta \quad (33)$$

この後の式はずり応力の弾性的および粘性的表現が等しいという関係である。以上の関係から定常流応力は、 G, η, τ のうちの二つで記述できることがわかる。このうち η に関しては割合によくわかっているので G と τ を用いるのが便利である。

さて、多くの無定形高分子の濃厚溶液においては η はかなり小さい τ のうちから τ に依存するが、 G はかなり大きい τ に至るまで τ に依存しない。^{35, 62d, 67} したがってこれらの系では遅い流れ (τ, G 共に τ に依存しない) のつぎに、第1の型の速い流れ (τ のみが τ に依存) があり、さらに速い流れの領域 (τ, G 共に τ に依存) と2つの型の速い流れがある。この結果から、最も速い流れの領域以外では、 G に関しては遅い流れの値を用いることができ、速い流れの特長は τ における非ニュートン性としてのみあらわれる。これは高分子鎖間からみあいの力学的挙動における重要な特長のひとつであろう。

* λ を Philippoff は "recoverable shear strain" と名づけているが、流動を停止したときに実際に回復するのは、むしろ $\lambda/2$ であることが Lodge によって見出されている。⁶⁸ したがって、ここでは λ を弾性的変形と名づけた。勿論名称は、この解析法の本質には関係ない。

つぎに Philippoff の解析法の高分子稀薄溶液に対する適用を考える。
無限稀釈においては σ_{12} は $\kappa\eta_a$ に近づき、 $(\sigma_{11} - \sigma_{22})$ は 0 になるのだから 0
である。見とおしをつけるためにバネ-ビーズ模型の理論(第1式)を考慮
すると、

$$\lim_{c \rightarrow 0} \lambda/c = (2\gamma M[\eta]^2/RT)\sigma_{12} \quad (4)$$

となるので G は非常に稀薄な溶液では $RT/2\gamma M[\eta]^2 c$ となる。純粘性
流体において λ が 0 になるということは、弾性的な変形がないというこ
とで、当然のことである。一方第1式をよく見ると σ_{12} の代りに溶媒の寄
与をさしひいた、すり応力

$$\sigma_{12}^* = \sigma_{12} - \kappa\eta_a \quad (5)$$

を用いれば第1式と第2式がよく似た形になることがわかる。これを用
いて第3式の解析を行なえば、諸量は溶液中の高分子のみに対するも
のになる。この場合の弾性的変形はつぎのように定義される。

$$\begin{aligned} \lambda^* &= (\sigma_{11} - \sigma_{22}) / \sigma_{12}^* \\ &= (2\gamma M/cRT)\sigma_{12}^* \end{aligned} \quad (6)$$

対応する弾性率は $cRT/2M\gamma$ である。 σ_{12} を用いるか σ_{12}^* を用いるか
は、解析してみた結果どちらが整理に便利であるかによって決定される
問題である。

10.3. 実験

10.3.1. 装置および方法

種々の高分子稀薄溶液に対して Philippoff の方法で解析を行なって
みる。その際に Philippoff が提案したとおりの方と第5式の σ_{12}^* を

σ_{12} の代りに用いる方法を試みて、その差異を調べる。高分子はポリスチレン、ポリ- α -メチルスタレンおよびエチルセルロースであって、はじめの2つについては第6章のデータを用いる。エチルセルロースはセルロース誘導体のうちで稀薄溶液の法線応力が測定できるような高粘度の溶媒が見出されたものである。セルロース誘導体については、濃厚溶液における上述のパラメータ G がかなり遅く流れたにおいてもに依存し、無定形高分子とは異なった挙動を示すことが知られて^{35,69}いる。このような差が稀薄溶液においてもみられるかどうかを調べる。

オリ応力は同心円筒型レオメータで測定し、法線応力は平行平板型レオゴメータで測定した。この法線応力の測定値 $(-\partial P/\partial \ln r)$ は第5章の結果によれば $(\sigma_{11} - \sigma_{22})$ に等しい。

10.3.2. 試料

ポリスチレンおよびポリ- α -メチルスタレン溶液については第6章で述べた。

エチルセルロースは市販品(Dow Chemicals社製)をベンゼンに溶解し、 n -ヘキサンを沈澱剤として沈澱分別したものであって、粘度平均分子量 M_v は次式で求めた。

$$[\eta] = 1.07 \times 10^{-4} M_v^{0.87} \quad (\text{酢酸エチル, } 25^\circ\text{C})^{70}$$

測定に用いたものの分子量は第1表に示した。測定に用いたエチルセルロース稀薄溶液の溶媒は塩素化度を異にする2種類の塩素化ジフェニルすなわちカネクロール400およびカネクロール500(いずれも鍾淵化学社製)の混合物(以下KBと略記する。25°Cにおいて体積比で1:1の混合

物で30°Cにおける密度は1.50 g/cc, 粘度は5.3 poiseである。凍結乾燥したエチルセルロースはこの溶媒に容易に溶解するが、念のため約50°Cで約1ヶ月間ときどき撹拌しながら放置したものを測定に供した。

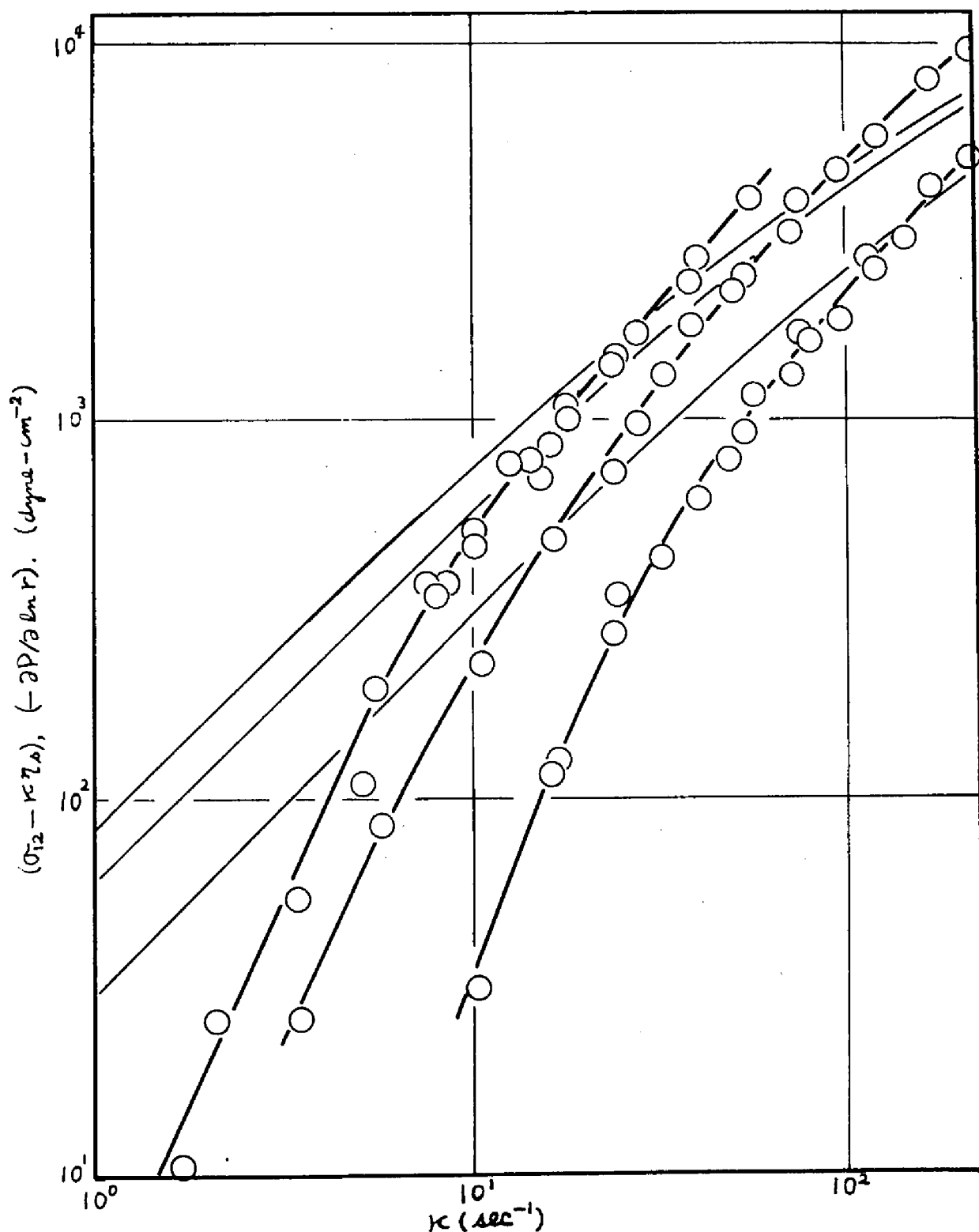
10.4. 結果および考察

10.4.1. 実験結果

第1図および第2図に示すのはエチルセルロース稀薄溶液の法線応力 $(-\partial P/\partial \ln r)$ およびずり応力 $(\sigma_{12}-\kappa\tau_a)$ の速度勾配に依存性で、第1図は種々の分子量の試料の1 wt% KB溶液、第2図は第5正分($M_v=8.32 \times 10^4$)の種々の濃度のKB溶液に対する結果である。これらの図は第6章で示したポリスチレンおよびポリ- α -メチルスチレン稀薄溶液に対する結果とほとんど同じであるが、遅い流れの特長はそれらよりもやや顕著にあらわれている。すなわち $(\sigma_{12}-\kappa\tau_a)/\kappa$ および $(-\partial P/\partial \ln r)/\kappa^2$ は κ の増加と共にかなり急速に減少する。第1図および第2図から得られる遅い流れのパラメータ γ および β も

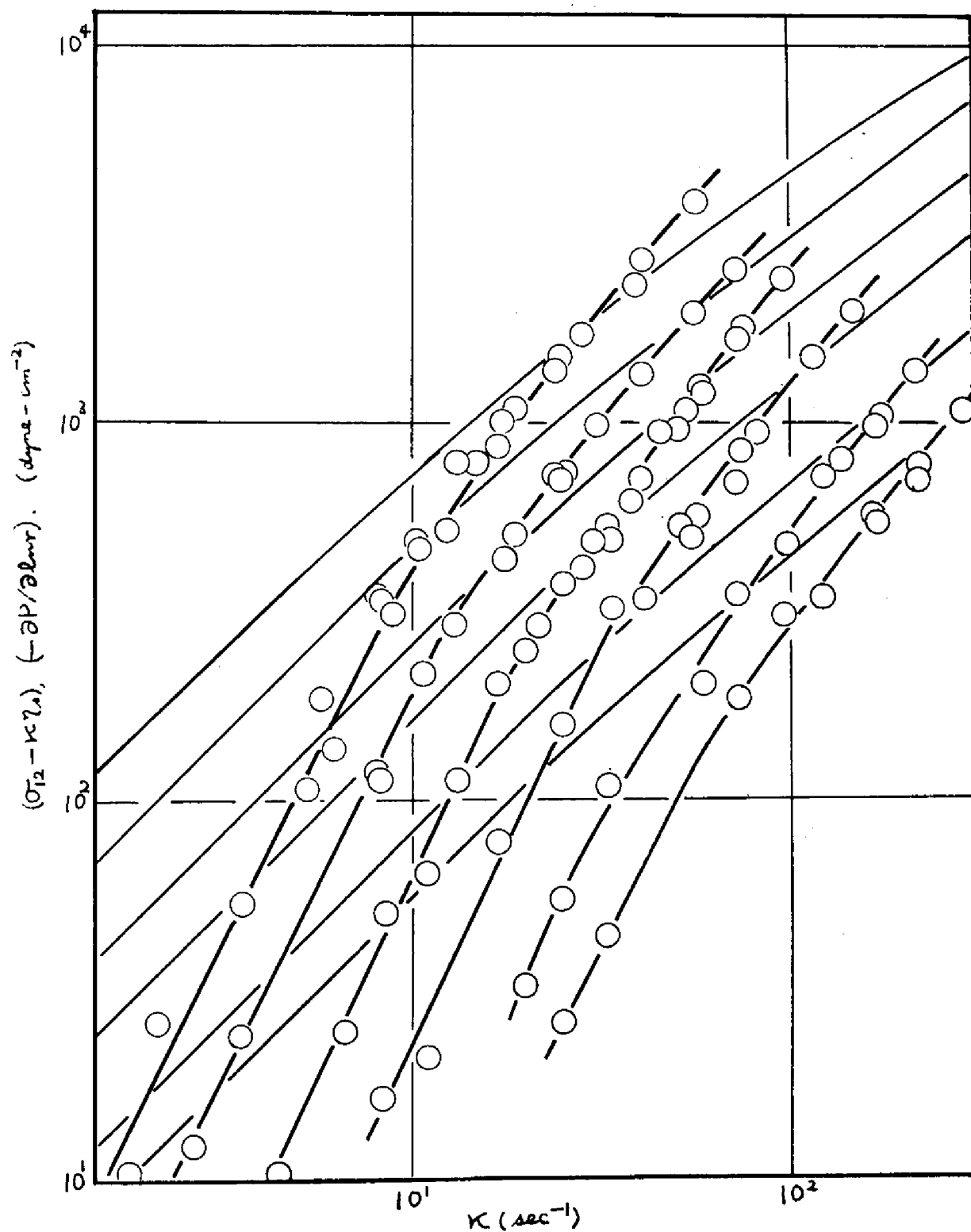
第1表に示す。これらの量の意味については第6章にくめしく述べられている。エチルセルロース稀薄溶液の γ の値は濃度の増加と共に約0.5から2までかわるが第6章で述べたポリスチレン稀薄溶液の遅い流れに対する結論と本質的に異なる特長はみられない。

用略称	$M_v \times 10^{-4}$	$c \times 10^2 (g/cc)$	$\eta \times 10^3 (Poise)$	γ
CF8	3.87	1.50	3.61	2.0
CF7	5.01	1.50	6.55	1.9
CF5	8.32	1.50	8.93	1.6
		1.20	5.35	1.5
		0.90	3.13	1.2
		0.67	2.17	1.1
		0.44	1.36	0.89
		0.29	1.09	0.56



第1図 エチルセルロースの1wt% KB溶液の定常流応力。

細線は $(\sigma_{12} - \kappa\eta_a)$, 丸印は $(-\partial P / \partial \ln r)$ である。エチルセルロースの種類は左から CF5, CF7, CF8 である。

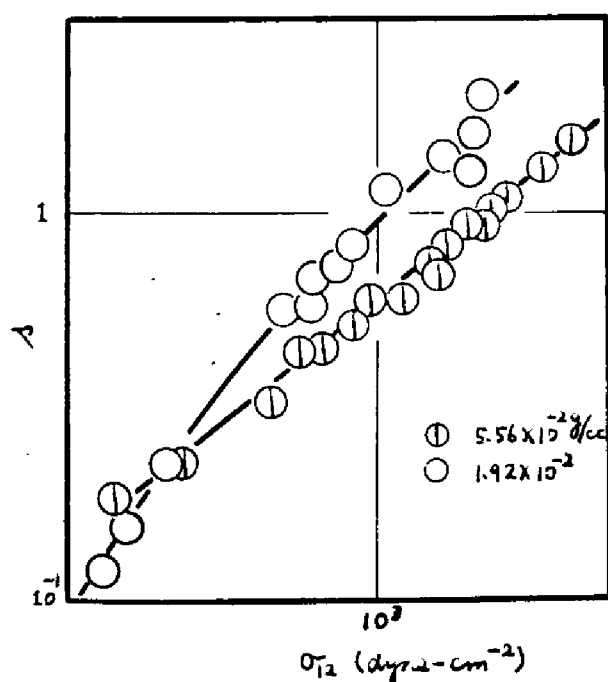


第2図 エチルセルロース(CF5)-KB 溶液の定常流応力.

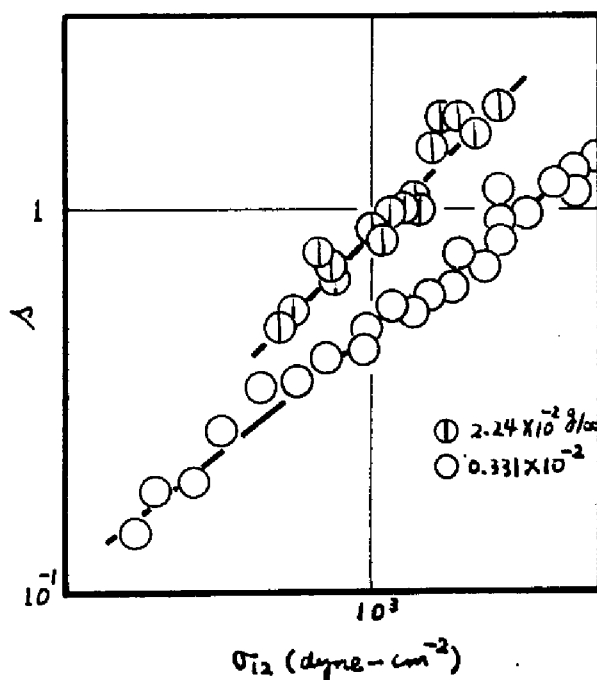
細線は $(\sigma_{12} - \kappa\gamma_4)$, 丸印は $(-\partial P / \partial \ln r)$ である。濃度(wt%)
は左から1.0, 0.8, 0.6, 0.45, 0.3, 0.2である。

10.4.2. 2つの解析法の比較

さきに述べた2つの解析法(10.2.参照)の差は濃度が低く溶媒の粘度の高い系において著るしいと考えられるので、その条件を満たすポリ- α -メチルスチレン溶液の測定値(第6章第3,4図)について比較してみる。第3図に示すのは Philippoff の提案したとおりの解析の結果であって σ_{12} に対して γ がプロットしてある。第3図aはポリ- α -メチルスチレンのアロクロール溶液、第3図bはカネクロール溶液の結果であって、後者の方が溶媒粘度は高く、濃度は低いものである。明らかに溶媒粘度が高く、濃度の低い系では γ と σ_{12} の比例性が悪いが、低粘度の溶媒の系では γ と σ_{12} が比例している。一方第4図は第3図と同じ溶液に対する γ^* と σ_{12}^* の関係を示すものであるが、この場合は溶媒粘度および濃度に関係なく γ^* と σ_{12}^*



a) アロクロール溶液



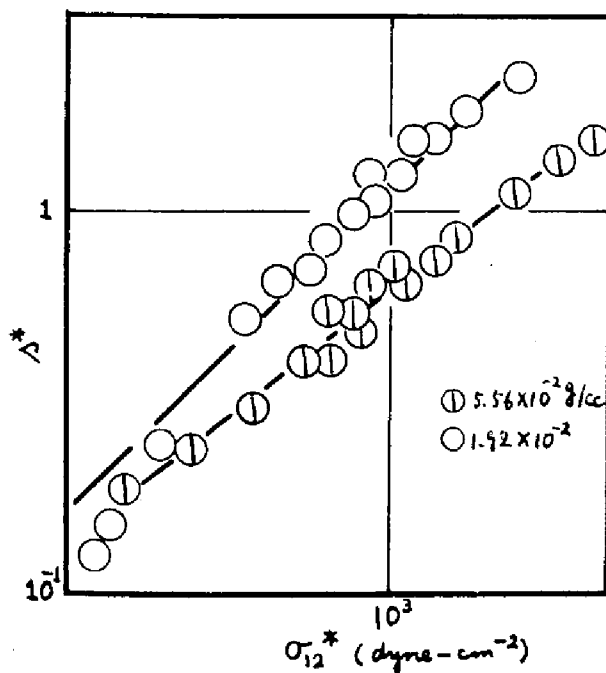
b) カネクロール溶液

第3図 ポリ- α -メチルスチレン溶液の弾性的変形

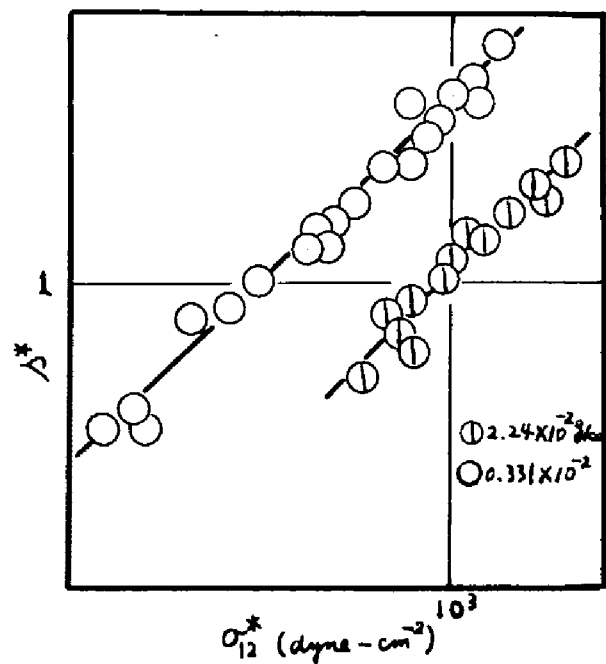
が比例する。これらの結果から ν^* と σ_{12}^* の関係に関しては速い流れの特長はみられず、ポリ- α -メチルスチレン稀薄溶液の速い流れの性質は粘度のみに反映される。すなわちこの系に対しては Philippoff の解析法をそのまま適用するよりも、 ν^* と σ_{12}^* を用いた解析法による方が結果が単純化されるようにおもわれる。

10.4.3. 種々の高分子稀薄溶液における ν^* と σ_{12}^*

ポリスチレン稀薄溶液およびエチルセルロース溶液については修正した Philippoff の解析法による結果のみを示す。第5図はポリスチレン- π -クロール系の、第6図はポリスチレン-フル酸ジオクチル系の、また第7図aはエチルセルロース-KB系の結果である。第7図aは濃度一定で分子量の異なる溶液、bは分子量一定で濃度の異なる溶液の結果であ

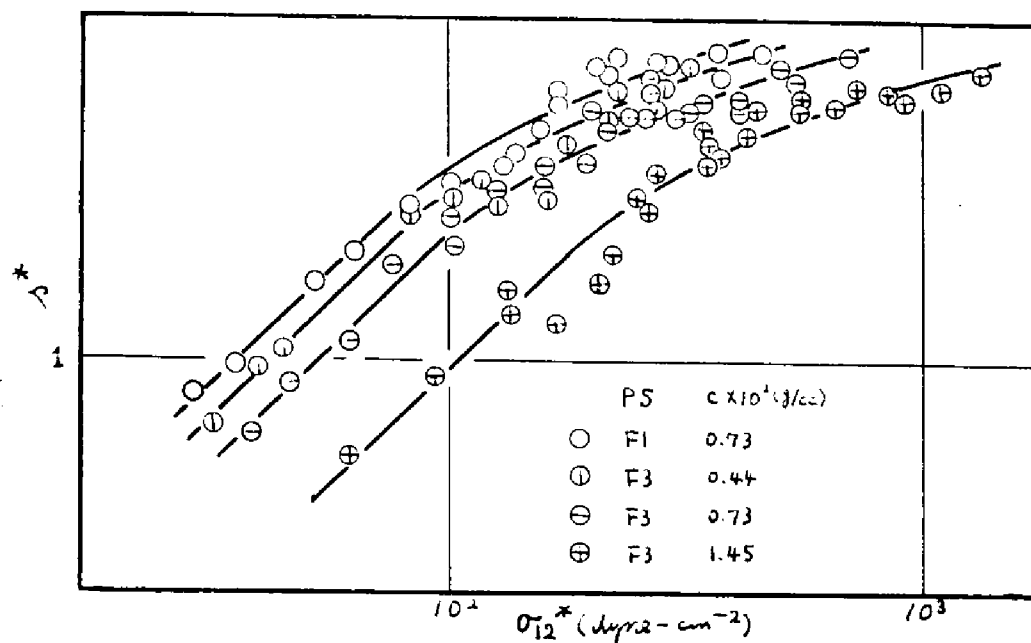


a) π -クロール溶液

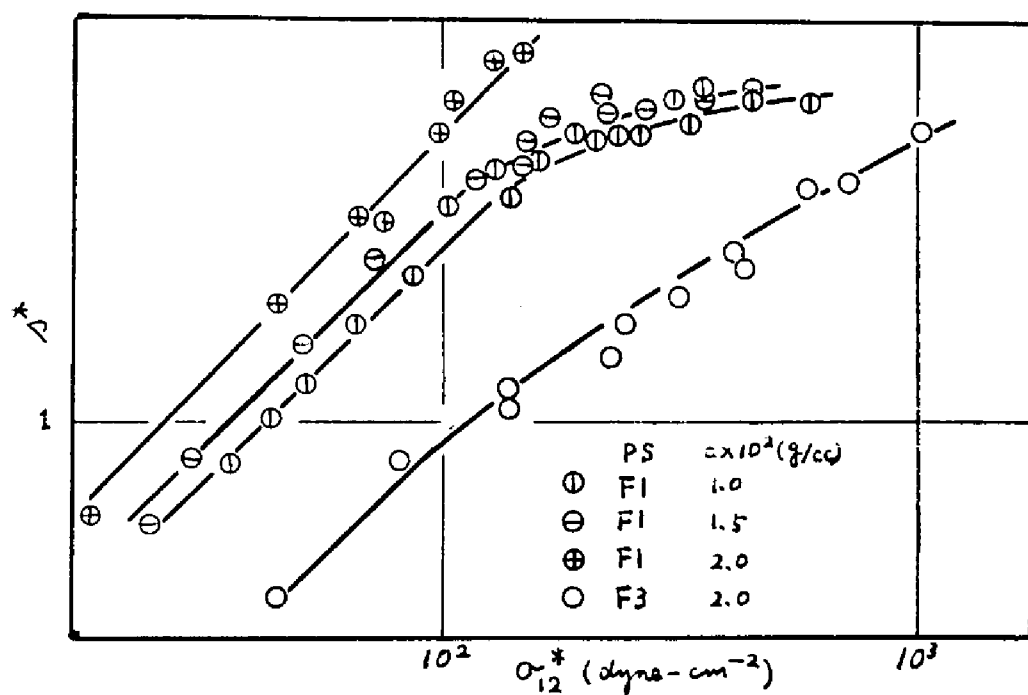


b) カネクロール溶液

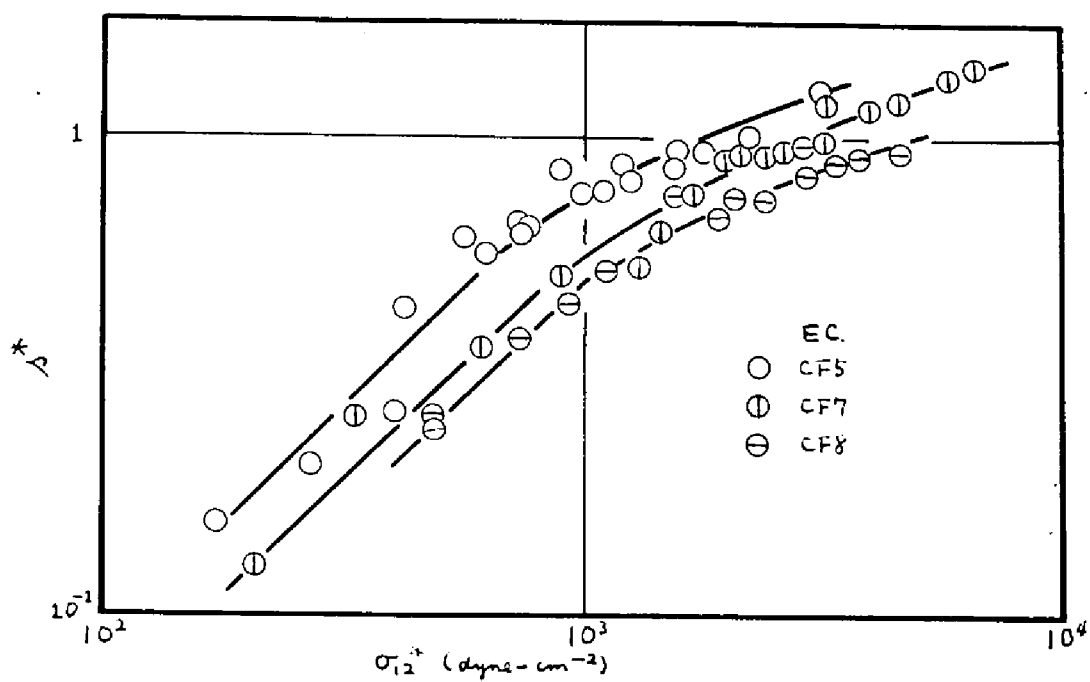
第4図 ポリ- α -メチルスチレン溶液の高分子の弾性的変形



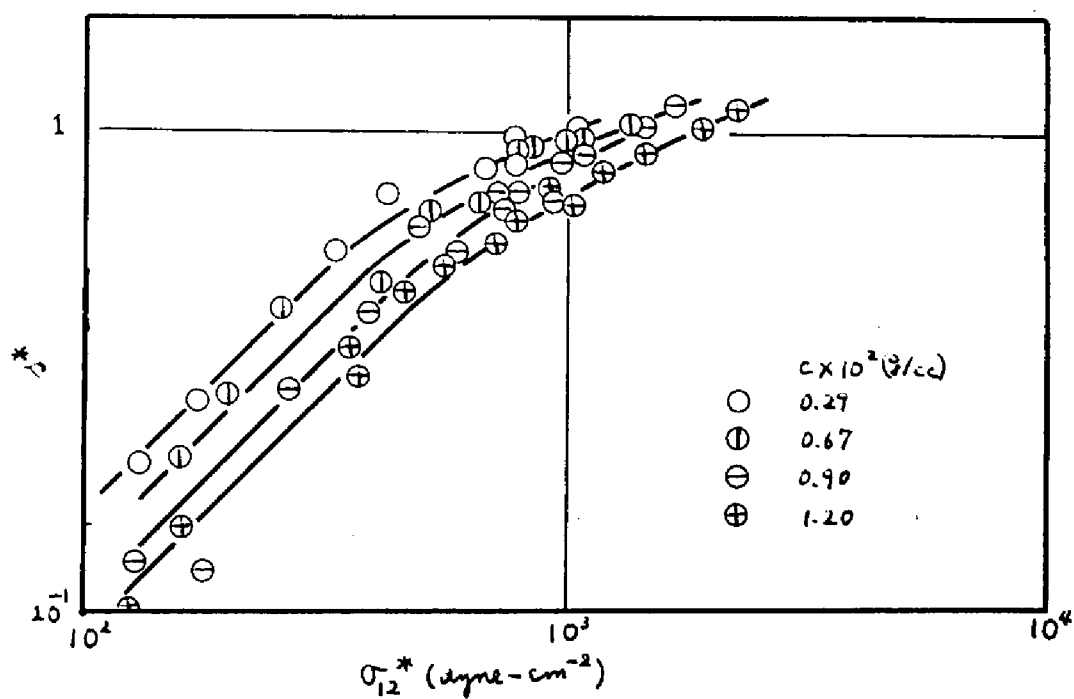
第5図 ポリスチレン-アロクロール溶液の高分子の弾性的変形.



第6図 ポリスチレン-フタル酸ジオクチル溶液の高分子の弾性的変形



a) 1.50 wt% 溶液

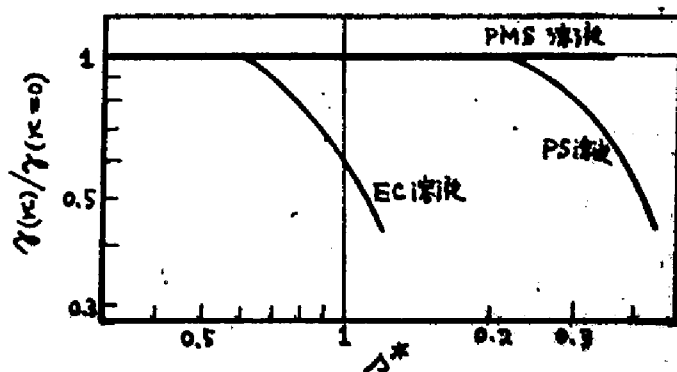


b) CF5 溶液

第7図 エキセルロース-KB 溶液の高分子の弾性的変形

る。これらの図にはいずれも Δ^* が σ_{12}^* に対して示してある。これらの系では σ_{12}^* の小さい領域では Δ^* と σ_{12}^* とは比例するが σ_{12}^* の大きい領域では比例しない。ポリスチレン溶液では最も分子量の低い系の場合を除けば σ_{12}^* が約 10^2 以上 Δ^* が 3 以上の領域で比例性が成立せよまたエチルセルロース溶液では σ_{12}^* が約 10^3 以上 Δ^* が約 6×10^{-1} 以上の領域で比例性が成立しない。第 5~7 図の曲線は一見してわかるように横軸に沿って平行移動すると重なる形をしているので、種々の濃度、分子量の溶液で比例性がなりたてなくなるのは高分子と溶媒の種類で定まる一定の値 Δ^*_c 以上においてであることがわかる。 Δ^*_c はポリ- α -メチルスチレン-塩素化ジフェニルの系では 3 以上、ポリスチレン-塩素化ジフェニルの系では約 3、エチルセルロース-塩素化ジフェニルの系では約 0.6 である。

さて Δ^* と σ_{12}^* に関する弾性率は第 6 式のところで述べたように、遅い流れにおいては $CRT/2M\eta$ である。この量の中 η 以外はレオロジーに特有の量ではないので、結局 Δ^* と σ_{12}^* の関係のレオロジー的な面は η に反映される。いま遅い流れにおける定常流動応力も第 1 式の形に書くことができるとして、 η および η' が Δ^* の函数であるとすると、 η は Δ^* の減少函数であって、 $\eta/\eta_{\infty=0}$ は濃度、分子量などに関係なく Δ^* のみで定まる函数であることがわかる。第 8 図にこの章で扱った溶液の $\eta/\eta_{\infty=0}$ を Δ^* に対してプロットしておこう。



第 8 図 遅い流れの パラメータ $\eta/\eta(\infty=0)$

10.4.4. この章の結論

高分子稀薄溶液の定常流応力に対しては Philippoff の解析法を修正して、溶媒に起因する応力を除いた応力について解析を行なえば整理するのに便利である。また第1式の η および η_{sp}/c の函数であるとして、速い流れに対しても第1式を適用すると、濃度-分子量に関係なく、 η/η_{∞} は η_{sp}/c で定まる量になる。極限粘度数 $[\eta]$ のみならず、 η/η_{∞} も速い流れを特徴づける函数であるので、 $[\eta]$ に関して優秀のつけ難い多くの理論を判定するのに用い得るかも知れない。法線応力における速い流れの特長をあらわす量としては $(\sigma_{11} - \sigma_{22})/c$ などがあり得るか η/η_{∞} の場合ほど単純な函数にはならないので、第1式の形の速い流れに対する適用は妥当であろう。

第11章 高分子濃厚溶液の速い流れ

11.1. 序論

高分子濃厚溶液は高粘度を有し、顕著な非ニュートン粘性および法線応力効果を示す。これらの現象は稀薄溶液においても見られるが濃厚溶液において特に顕著である。高分子濃厚溶液におけるこのような特長は、高分子鎖間からみあいに起因すると信じられている。すなわち高粘度はからみあい点のすべりの抵抗により、法線応力効果はからみあいによる一時的網目構造の弾性変形により、そして非ニュートン粘性は速い変形の際の網目構造の破壊によって生じると考えられている。しかしながらこれらの現象の分子論的定式化は非常に困難であって、高粘度が半定量的に計算され、線型粘弾性を対象とした理論がようやく成功しはじめたにすぎない。速い定常流の性質については、いまのところ手に負えないようである(3.2.2.参照)。

一方実験的には速い定常流の際の応力に対しては前章でふれたような解析が行なわれており、一応の成功をおさめているが、そのようにして得られた情報は線型粘弾性の場合に比較して、おぼつかたである。その原因は線型粘弾性の場合の応力は、その系の多数の緩和要素の寄与の重ねあわせにはなっているけれども、その各々の要素の寄与を分離して評価できる(いいかえれば、緩和時間の分布関数が求められるということ)のに対して、定常流応力は各緩和要素の寄与の線型的な重ねあわせではないので、各々の寄与を分離評価することができないことにあるとおもわれる。

このような現状であるので、当然定常流下にある試料に対して、微小な刺激を与えてその応答も調べ、いわば定常流下における緩和スペクトルを求めることが興味ある問題となる。速度勾配にかえて、このような実験を行なえば、 η の変化に伴う緩和スペクトルの変化を知ることができる。線型粘弾性の領域においては、温度 T の変化に伴う緩和スペクトルの変化などに関する議論があるので、 η にも一応 T と類似の変量とみて速い流れの問題も線型粘弾性の問題と並行的に扱うことができる。変量には勿論状態変数ではないので注意が必要であるが、高分子鎖間からみおけ点の数や鎖の張力などは、そのときの η に対応した動的平衡にあると考えられるので、定常流(定常状態)の議論ではほとんど状態変数と同じ役割りを果すであろう。

この章では定常流に小振幅の振動を重ねあわせた変形の際の応力から定常流下の複素弾性率を求めた結果について述べる。

11.2. 実験

定常流複素弾性率および定常流粘度を同心円筒型レオメータで測定した。装置および測定方法の詳細については第4章で述べたので、ここではくり返さない。

この実験に用いた試料は種々の高分子の濃厚溶液であって非ニュートン性の程度のいろいろ異なるものである。具体的にはポリスチレン-トルエン(PS-Tol.), ポリメタクリル酸メチル-フタル酸ジエチル(PMMA-DEP), およびポリメタクリル酸ブチル-フタル酸ジエチル(PBMA-DEP)の組みあわせである。これらの高分子のうちポリスチレンは第7章で

用いたものである。ポリメタクリル酸メチルは47℃で融媒なしで、塊状重合したもの2:分子量は極限粘度数から次式で求めた。

$$[\eta] = 5.7 \times 10^{-5} M_v^{0.76} \text{ (ベンゼン, } 25^\circ\text{C)}^{21}$$

また、ポリメタクリル酸ブチルは過硫酸カリウムを融媒とし、ラウリル硫酸ナトリウムを乳化剤として乳化重合したもの2:分子量は次式で求めた。

$$[\eta] = 1.56 \times 10^{-5} M_v^{0.81} \text{ (メチルエチルケトン, } 23^\circ\text{C)}^{22}$$

定常流體素弾性率の測定に用いた試料については第1表にまとめた。

さらに非ニュートン粘度に対する分子量の効果を調べるために230℃で熱重合したポリスチレンの分別物*を用いた。この分別物の粘度平均分子量は 1.18×10^5 , 8.62×10^4 , 2.43×10^4 および 1.05×10^4 である。

略 称	高 分 子	$M_v \times 10^{-6}$	溶 媒	濃度 wt%
PS(T40)-Tol.	ポリスチレン(T40)	2.51	トルエン	15.0
PS(T60)-Tol.	ポリスチレン(T60)	1.95	トルエン	15.0
PMMA-DEP	ポリメタクリル酸メチル	1.60	79% 酸ジエチル	10.0
PBMA-DEP	ポリメタクリル酸ブチル	11.8	79% 酸ジエチル	5.0

第1表 定常流體素弾性率の測定に用いた試料

* 内山敬康博士の提供によるものである。

11.3. 結果および考察

11.3.1. 定常流粘度弾性率

振動回転実験に用いた試料溶液の定常流粘度 η を下りの速度 $\dot{\gamma}$ に
対して第1図に示した。この図から明らかなように非ニュートン性

の程度は $PS(T60)-Tol. < PS(T40)-Tol. < PMMA-DEP < PBMA-DEP$
の順に増加する。

これらの溶液に対する振動-
回転実験の結果を第2~5図に示
す。定常流粘度弾性率の実部 G'_K
および虚部 G''_K が角周波数 ω に
対してプロットしてある。第2図

($PS(T60)-Tol.$)および第3図($PS(T40)-Tol.$)をみればあきらかなように
 K が充分小さくて η の非ニュ
ートン性が見られない場合は、 G'_K と
 G'_0 も $K=0$ の場合、すなわち通常
の粘度弾性率の実部 G' および虚
部 G'' と異ならない。すなわち粘
度弾性率に対する定常流の影響
は、粘度の非ニュートン性がある
わけの程度に K ではじめてあら
われる。

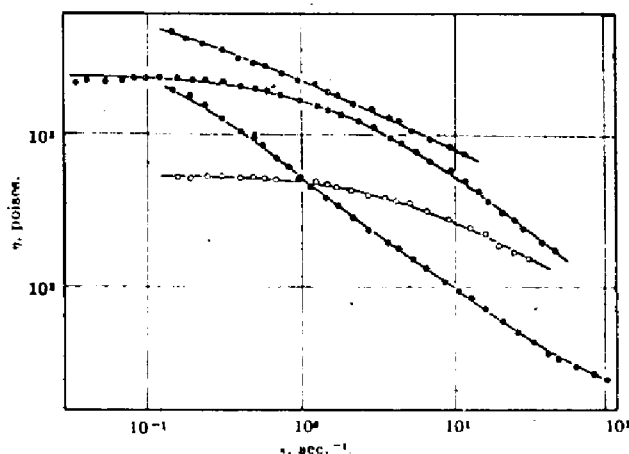


Figure 1. Steady-shear viscosity, η , plotted against rate of shear $\dot{\gamma}$ at 30° for four polymer-solvent systems: O, PS(A)-toluene; □, PS(B)-toluene; ○, PMMA-diethyl phthalate; ●, PBMA-diethyl phthalate.

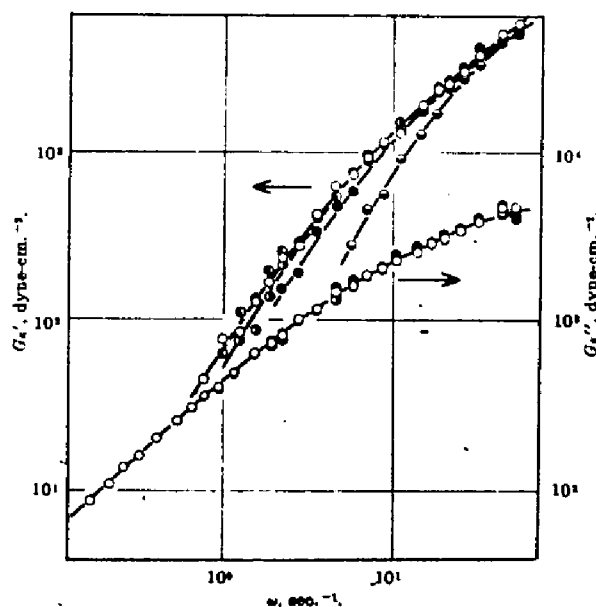


Figure 2. Real and imaginary parts of complex modulus in shear, G'_K and G''_K , plotted against angular frequency, ω , for 15% solution of polystyrene A in toluene at 30°. Superimposed rate of shear in sec^{-1} : O, 0; □, 0.162; ○, 0.482; ●, 1.46; ◐, 4.60.

定常流の効果は、 κ が大きくなると G'_κ が全周波数域において減少し、また G''_κ は低周波数域では減少し、高周波数域ではかわらない (第2図) のあるいは若干増加する (第3~5図) ようなものである。 G'_κ の減少の程度は高周波数域よりも低周波数域の方が大きい。 また低周波数域と比較すると、 G'_κ の相対的な減少量は G''_κ の相対的な減少量の2倍以上であって、定常流の影響は G'_κ の方に大きくあらわれる。 つぎに高周波数域における G'_κ の挙動を調べてみると、 κ の増加に伴って G'_κ が増加するのは第2図のみであって他の図ではすべて増加している。 一方第2図の G'' および G' の形をみると G' に極大がみられる。 その形は第3図のやや低周波数側のものに類似している。 このようなことから第2図の系も、さらに高周波数における測定を行なえば、 κ の増加に伴う G'_κ の増加が観察されることが推定される。 すなわち一般的にゴム状平坦領域

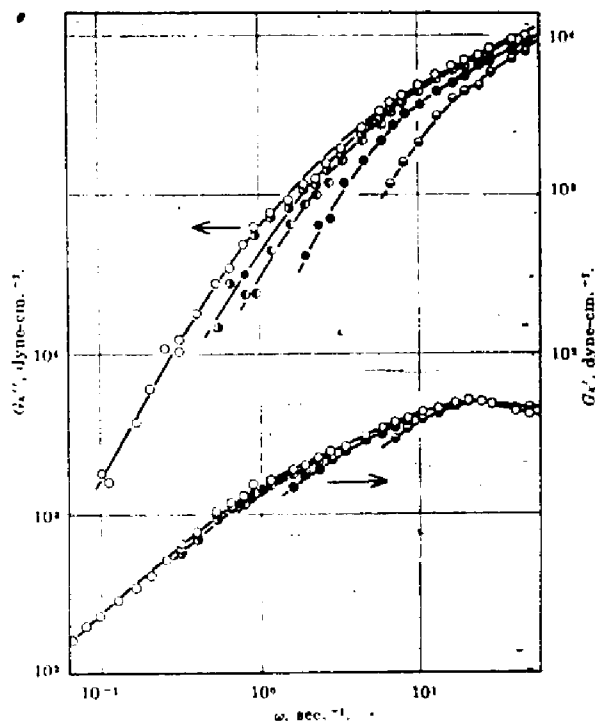


Figure 3. Real and imaginary parts of complex modulus in shear, G'_κ and G''_κ , plotted against angular frequency, ω , for 15% solution of polystyrene B in toluene at 30°. Superimposed rate of shear in sec.⁻¹: ○, 0; ▽, 0.162; ●, 0.505; ●, 1.62; ●, 5.13.

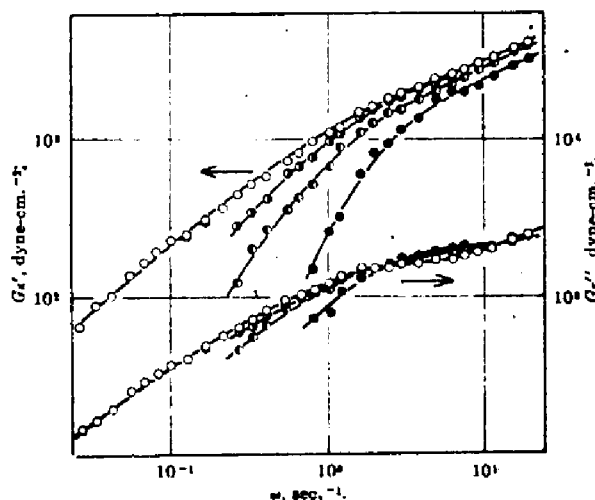


Figure 4. Real and imaginary parts of complex modulus in shear, G'_κ and G''_κ , plotted against angular frequency, ω , for 10% solution of poly(methyl methacrylate) in diethyl phthalate at 30°. Superimposed rate of shear in sec.⁻¹: ○, 0; ○, 0.188; ○, 0.560; ●, 1.71.

域においては G'_K は K の増加と共に増加する。

つぎに通常、複素弾性率の角周波数依存性と定常流複素弾性率の角周波数依存性を同様の形で比較してみる。第2図および第3図では G' および G'' の曲線と

G'_K および G''_K の曲線の形に大差はみられないが、粘度の非ニュートン性の著しい系である第4図および第5図では大きな差がみられる。

たとえば第5図における G' と G'_K ($K=0.19 \text{ sec}^{-1}$) の曲線の形を比較すると、低周波数での曲線のさばりぐあいは G'_K の方がはなはだしく、 G' の曲線は図上ではいかに平行移動しても G' の曲線に重ねあわせることはできない。 G'' と G''_K の間でも同様である。以上の結果を要約すると

i) 粘度の非ニュートン性のあらわれないう程度の K のときは、 G'_K と G'_K も K に依存せず、 G' および G'' と一致する。

ii) K が増加すると G'_K は減少するがその相対的な減少は低周波数の場合に著しい。

iii) K が増加すると G''_K は低周波数域では減少するが、ゴム状平坦領域では増加する。低周波数域における G''_K の相対的な減少量は同じ周波数における G'_K の相対的な減少量の $1/2$ 以下である。

iv) 両対数グラフ上で、 G' および G'' と G'_K および G''_K とはそれぞれ平行移動によって重ねあわせることはできない。

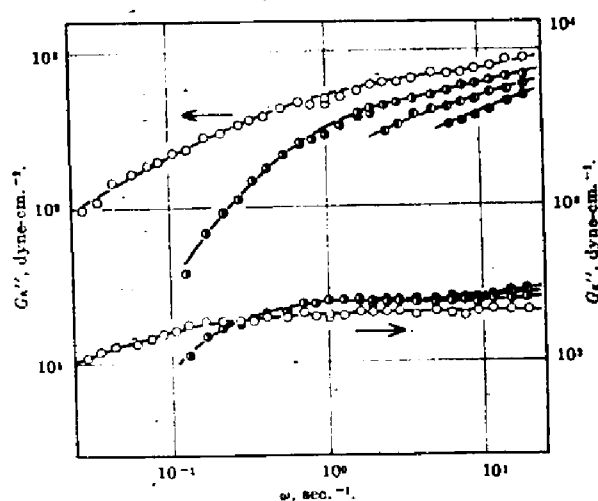


Figure 5. Real and imaginary parts of complex modulus in shear, G' and G'' , plotted against angular frequency, ω , for 5% solution of poly(*n*-butyl methacrylate) in diethyl phthalate at 30°. Superimposed rate of shear in sec^{-1} : O, 0; □, 0.190; ○, 0.580; ●, 1.76.

11.3.2. 定常流粘度

つぎにポリスチレンの15wt%トルエン溶液の非ニュートン粘度と分子量との関係を調べた結果を第6図に示す。この図には速度勾配に比例するメータとして定常流粘度 η が分子量 M に対して両対数尺度で記してある。この図で目線で示したのは $\kappa=0$

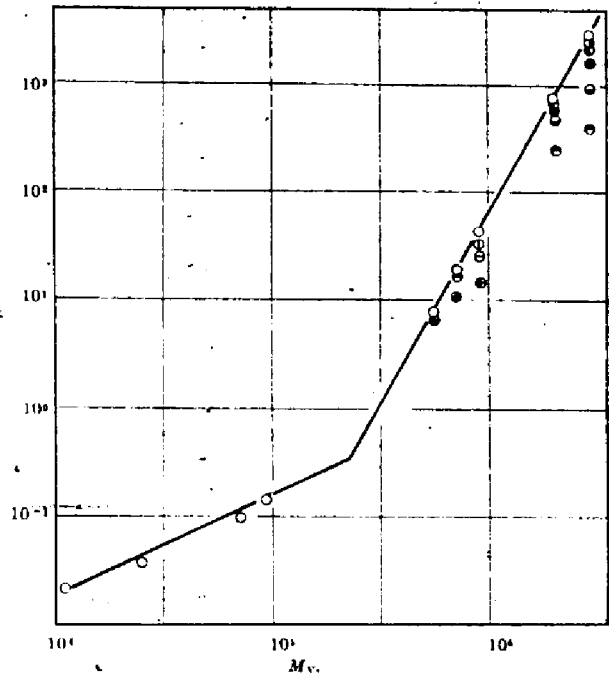


Figure 6. Steady-shear viscosity, η , as functions of viscosity-average molecular weight, M_v , for polystyrene at 30°. Rate of shear in sec^{-1} : \circ , 0; \bullet , 0.162; \bullet , 0.482; \bullet , 1.46; \bullet , 4.40; \bullet , 13.2; \bullet , 39.6; \bullet , 119; \bullet , 357.

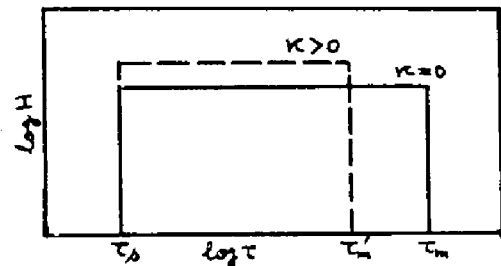
にしたときの粘度 η_0 であって、これらの点はこの直線上にあり、 $M < M_c$ の範囲では粘度は κ にまったく依存しない。 $M > M_c$ の範囲では、 κ によって決定されるもうひとつの臨界分子量 M'_c があって、 $M_c < M < M'_c$ の範囲では粘度は $\kappa=0$ のものと一致し、非ニュートン性がみられない。非ニュートン性は $M > M'_c$ ではじめてあらわれる。このような実験結果は高分子熔融物についてはかなりよく知られている。⁷³

11.3.3. 考察

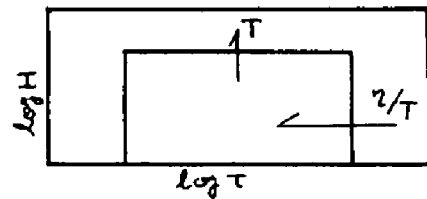
第2図～第5図の結果は測定時間域がせいぜいの定常流下の緩和スペクトルを定量的に論じるには不十分であるが定性的考察はできる。

まず $[G''(\omega)]_{\omega=1/\tau_c}$ は緩和スペクトル $H(\tau)$ の第0近似であるので、 G'' と G''_K を比較すれば、緩和スペクトル $H(\tau)$ と定常流下のも $H_K(\tau)$ の比較とが同じことになる。11.3.1.の結果 iii) によれば $H_K(\tau)$ は $H(\tau)$ にくらべて、長時間側が切れ、短時間側が高くなっていることがわかる。この結果を模式的に書くと、第7図のようになる。この図のように $H(\tau)$ も $H_K(\tau)$ も箱型スペクトルであらわせるとし、その最長時間端をそれぞれ τ_m, τ'_m 、最短時間端を τ_a, τ'_a とすると $\tau_m/\tau_a = \tau'_m/\tau'_a$ であれば、 G' と G'_K および G'' と G''_K は両対数尺度で ω に対してプロットした図では、平行移動で重ねることができる。11.3.1.の結論 iv) によって、このような重ねあわせはできない。第2図～第5図の

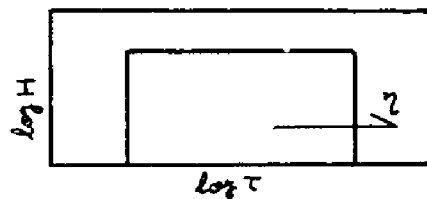
傾向をみれば $\tau_m/\tau_a > \tau'_m/\tau'_a$ であることがわかる。この関係は K の増加と分子量の減少がスペクトルに対して類似の影響を与えることを示している。第8図に温度 T 、分子量 M 、および濃度 c の増加したときの、箱型スペクトルの各部分の変化の方向およびその程度を示す。ただし、 T



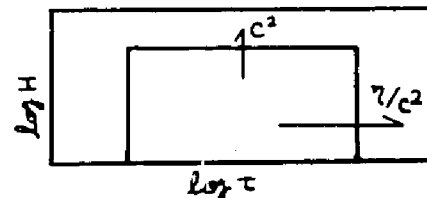
第7図 箱型緩和スペクトルに対する速度勾配 K の効果(模式図)



a) 温度の上昇



b) 分子量の増加



c) 濃度の増加

第8図 箱型緩和スペクトルに対する諸量の効果

に關しては普通に認められている結果⁷⁵, M および C に關しては、第7章の結果から得られたものである。矢印の長さで変化の程度と方向を示す。この図から最長時間端とスペクトルの高さに關する限り、 η の増加と T の増加は類似である。一方種々の温度における G' および G'' に關しては、上述の平行移動による重ねあわせが可能なことが知られているので τ_w/τ_0 は温度にあまり依存しない。この点に關しては濃度の効果もおなじである。したがって τ_w/τ_0 の変化の点からみれば、 η の増大は M の減少と並行的である。

11.3.4. この章の結論

定常流下にある試料に対して、微小な正弦的振動を与えて、その応答を求めることによって、定常流複素弾性率を求めることができる。この量から、高分子濃厚溶液の緩和スペクトルに対する定常流の影響を知ることが出来る。高分子濃厚溶液の流動領域における緩和スペクトル、いわゆる箱型スペクトルの部分は、速い定常流によって変化し、その長時間端が消滅して短時間側が若干増大するが短時間端はあまり変化しない。このような変化は、速い流れによって、粘度などに最も大きな寄与をする長時間域の運動がなくなって、短時間側にうつることの意味している。すなわち非ニュートン粘性などの非線型現象の原因は、からみあいに基づく、広範囲を含む運動様式が、速い流れの中で応力に寄与しなくなることであると考えられる。

第12章 高分子半濃厚溶液の遅い流れ

12.1. 序論

高分子半濃厚溶液の線型粘弾性および近い定常流における応力の性質については第8章で述べた(この濃度領域の定義に関しては第8章参照)。その結果によれば Ferry 等によって見出された高分子稀薄溶液における見かけ上のすべり効果は半濃厚溶液においてはさらに著しくなり、その原因が流体力学的相互作用の消滅以外のものとであると推定された。さらに高分子半濃厚溶液の遅い流れにおいては数個の高分子が集合して巨大粒子が孤立分子のように挙動しているとすれば一応の説明がつくことがわかった。一方高分子半濃厚溶液は遅い流れにおいては濃厚溶液に匹敵するよりな顕著な非ニュートン性を示しまた長時間定常すり流動にさらすと一時的にゲル化して法線応力の測定に際して再現性が得にくいというよりな特徴がある。このような現象は高分子半濃厚溶液中の高分子の状態が独特のものであることを示唆している。この濃度領域が孤立分子から、多次元的なからみ合い構造に移行する中間段階にあることから濃厚溶液におけるからみ合いの性質を知るためにも興味ある問題であろう。

さて第11章で用いた研究法によれば遅い流れの下にある高分子緩和スペクトルを求めることができる。もし半濃厚溶液中に高分子の集合体があるとするとき常識的に考えて遅い流れの中ではこれは分裂し個々の高分子にわかれるであろう。個々の高分子に対する緩和スペクトルは既知であるので定常流下の緩和スペクトルの知識から高分子集合体

の仮定の妥当性についてある程度判定できるであろう。この章ではこのような観点から高分子準濃厚溶液の通り流れについて実験を行なった結果を述べる。

12.2. 実験

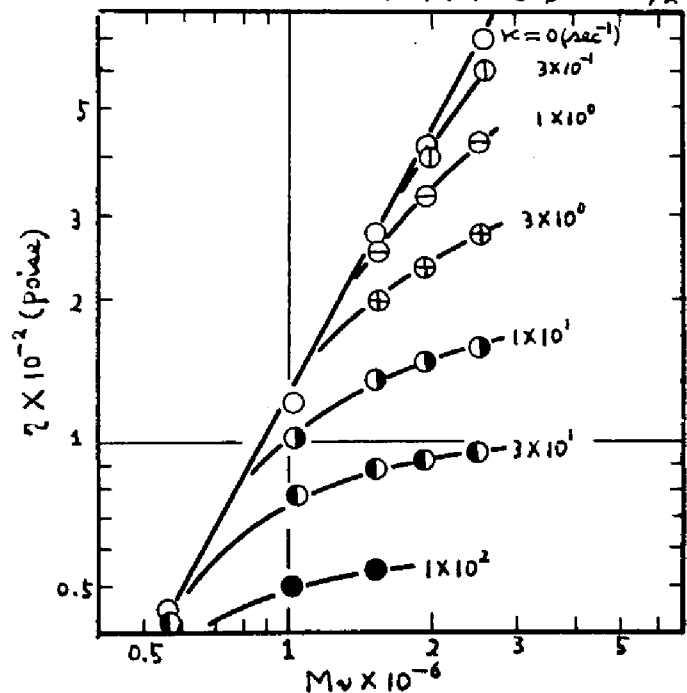
測定に用いた高分子準濃厚溶液はポリスチレンの塩素化ニフェール (Diacolor 1248) 溶液で濃度は 0.75 ~ 3 wt% である。試料はすべて第 8 章において用いたものと同じであるのからここでは詳しく述べない。

装置は同心円筒型レオメータで、定常流粘度および定常流複素弾性率を測定し検討した。

12.3. 結果および考察

12.3.1. 定常流粘度

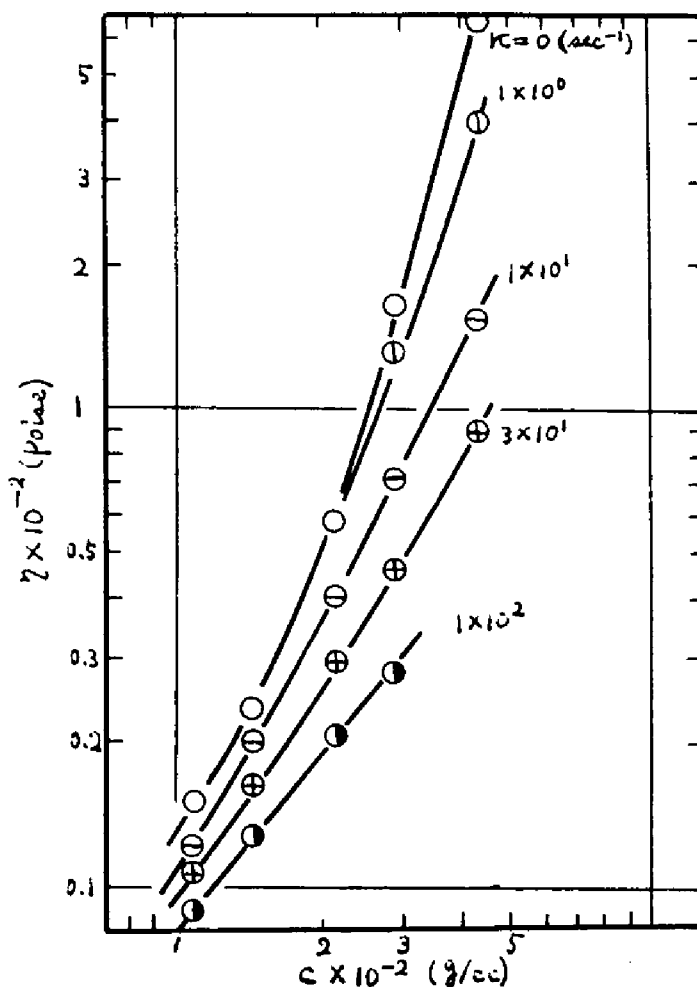
種々の分子量 M のポリスチレンの 3 wt% アロクロール溶液の定常流粘度 η を第 1 図に、種々の濃度 C (g/cc) のポリスチレン (T40) のアロクロール溶液の定常流粘度を第 2 図に、速度勾配 $\dot{\gamma}$ をパラメータとして示した。第 1 図において $\kappa = 0$ に相当する通常の粘度 η_0 は $M^{1/2}$ に比例する。また第 2 図では η_0 は C の小さいところでは C^2 の程度、 C の大きいところ



第 1 図 ポリスチレンの 3 wt% アロクロール溶液の定常流粘度。

では η の程度で変化している。一方 η が有限の値の場合第1図においては非ニュートン性は η で定まる一定の分子量以上の分子量を急にあらわれる。したがって η のあまり大きくない場合は $\log \eta$ と $\log M$ の関係は2直線で近似できる。これは濃厚溶液において観察された結果とよく似ている(第11章第6図参照)。一方 η が比較的大きい場合にはさらに高分子量の領域で非ニュートン性が程度にはげ

しく、 η は M に依存しないようになる。このような結果は濃厚溶液でも見出されているが、その場合 η が M に依存しなくなるのは非常に大きな η においてであって、比較的小さな η にすぎない η が M に依存しなくなるのは高分子準濃厚溶液に独特の性質である。一方 η の濃度依存性に関して $\eta = 0$ のときに $\eta \propto c^2 \sim c^3$ というように濃度範囲によって変化した依存性が η の大きいときにはあまり変らなくなり、 η の非常に大きい場合には η は c^2 に比例するようになり、結局充分高分子量の高分子の準濃厚溶液においては η が充分大きければつぎの関係がなりたつ。



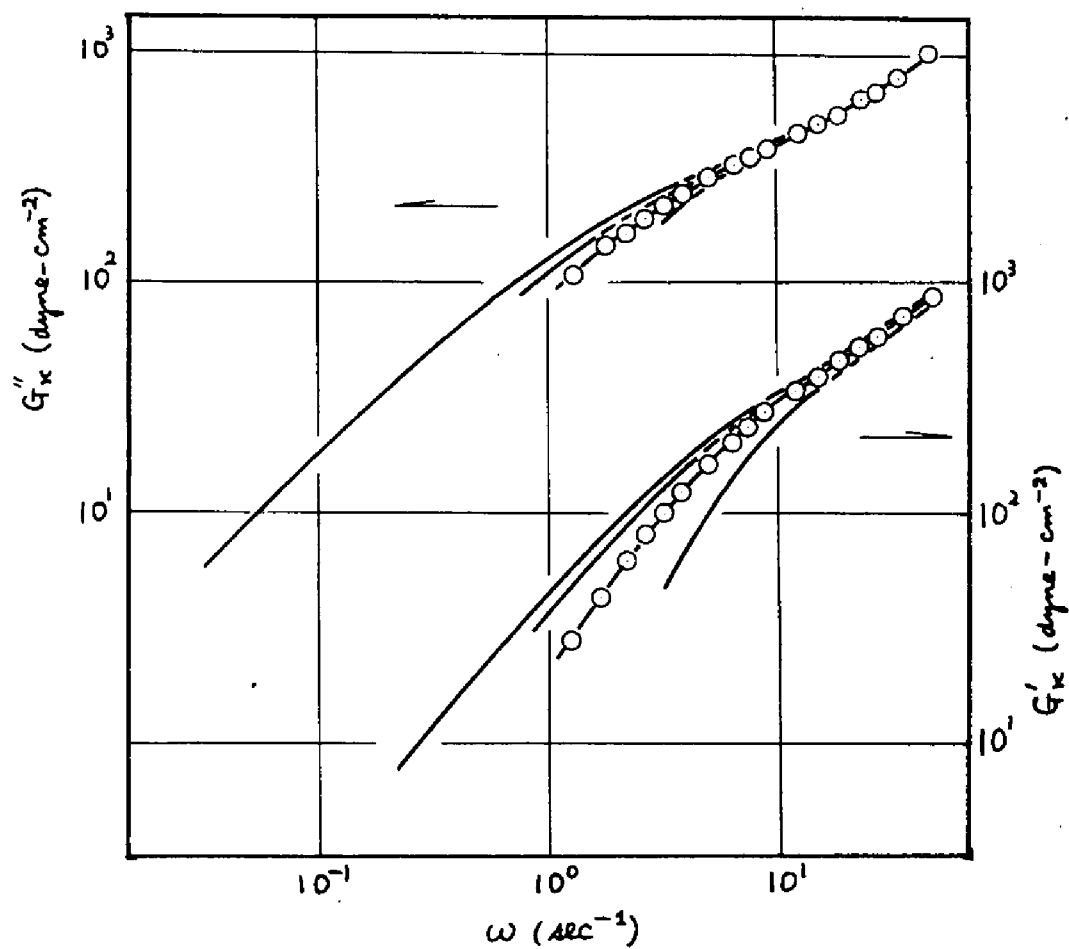
第2図 ポリスチレン(T40)-アロクロール溶液の定常流粘度

$$\eta \propto M^0 c^1$$

1)

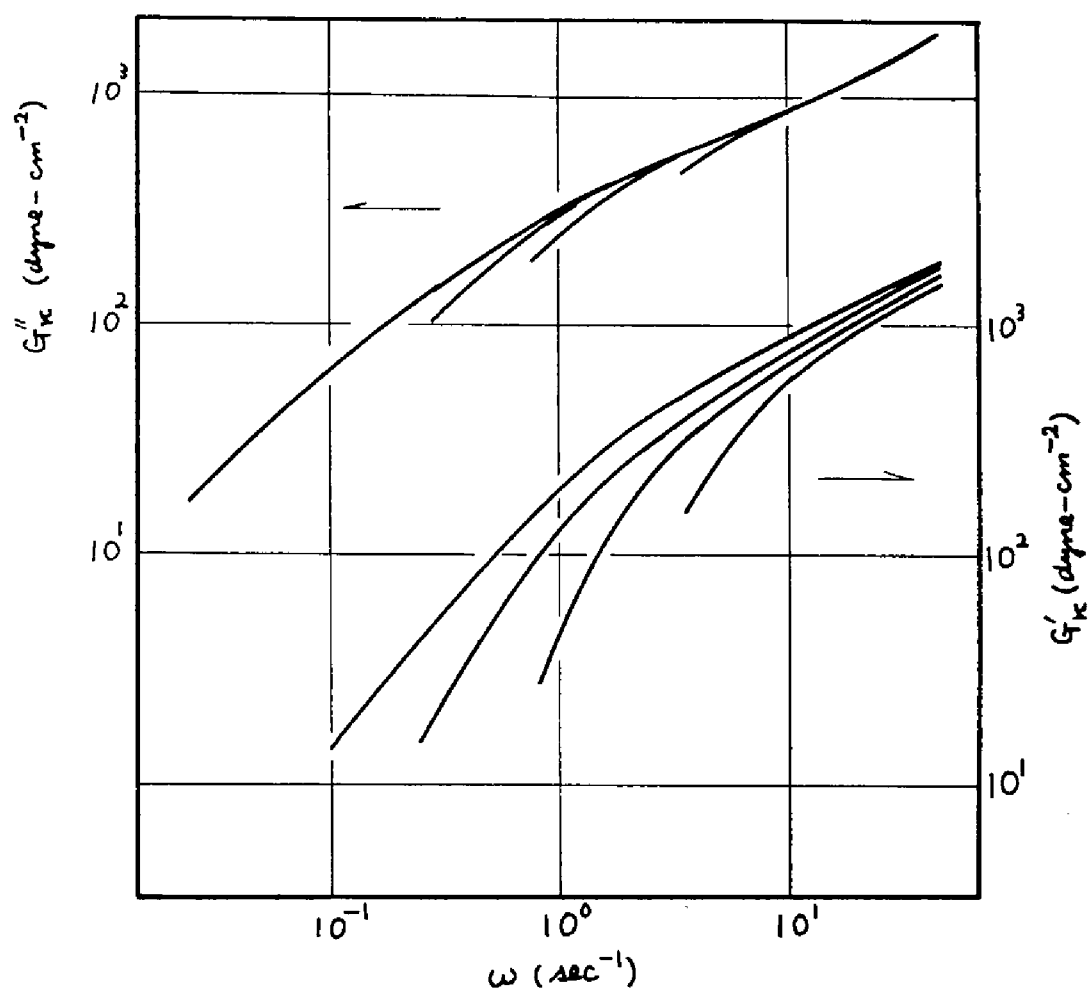
12.3.2. 定常流複素弾性率

定常流複素弾性率の測定結果を第3図および第4図に示す。第3図はポリスチレン(T40)の2wt%アロクロール溶液の結果第4図は3wt%溶液の結果であり、ていずれも種々の速度勾配 $\dot{\gamma}$ の定常流下の複素弾性率の実部 G'_κ および虚部 G''_κ が角周波数 ω に対してプロットしてある。第3図の系は $\kappa=0$ のとき $\log G'$ および $\log G''$ と $\log \omega$ に対してプロットしたグラフの曲線の形が Rouse 理論によるものとよく似ており、また $\log G'' \sim \log \omega$ の図において変曲点がみられるものである。 $\kappa=0$ の場合の G'_κ, G''_κ と ω の関係については第8章で述べたがここではくり返さない。一方粘度の非ニュートン性があらわれる程度以上に κ を大きくすると、高周波数域での G''_κ の値はほとんどかわらぬが低周波域では G''_κ の値は減少し、また G'_κ は全周波数域において減少する。その相対的な減少の程度は低周波数域における G''_κ が最も大きく、同じ周波数の G''_κ の相対的な減少の2倍ほどである。 κ の増加に伴うこれらの変化の結果 $\log G'$ と $\log \omega$ の関係で示出された変曲点は κ の大きいとき $\log G''_\kappa$ と $\log \omega$ の関係においては見られぬ。また ω の大きいときは $G' \approx G''$ であったのが明らかに $G'_\kappa < G''_\kappa$ となる。これらの結果は早い流れにおいては高分子準濃厚溶液に特長的と考えられる現象が消え稀薄溶液と類似の緩和スペクトルが観測されることを示している(第8章参照)。第4図の系は第3図のものよりもさらに濃厚なものであって $\kappa=0$ の場合には高周波数では $G' > G''$ になり、 $\log G''$ と $\log \omega$ の関係における変曲点もさらに明瞭である。この場合にもやはり κ の大きいときにはこれらの



第3図 ポリスチレン(T40)の2wt%アロクロール
溶液の定常流體素弾性率

速度勾配 $\dot{\gamma}$ (sec^{-1}) は左から 0.49×10^{-1} , 1.2×10^0 ,
 3.8×10^0 である。 $\dot{\gamma} = 1.2$ の場合以外、各測
定値は省略した。



第4図 ポリスチレン(T40)の3 wt% クロロホルム
溶液の定常流複素弾性率

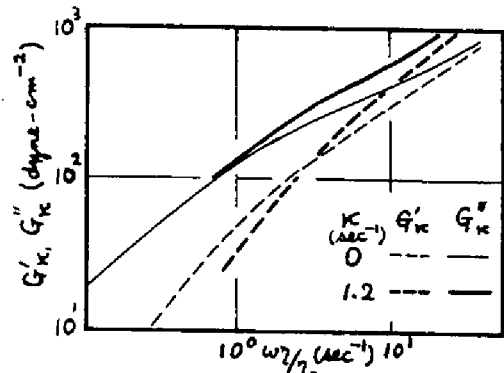
速度勾配 $\dot{\gamma}$ (sec^{-1}) は左から, 0 , 5.1×10^{-1} ,
 1.5×10^0 , 4.5×10^0 である。

特長が消滅し、 $G'_K < G''_K$ となり、また $\log G''_K$ と $\log \omega$ の関係における変曲点はみられはし。

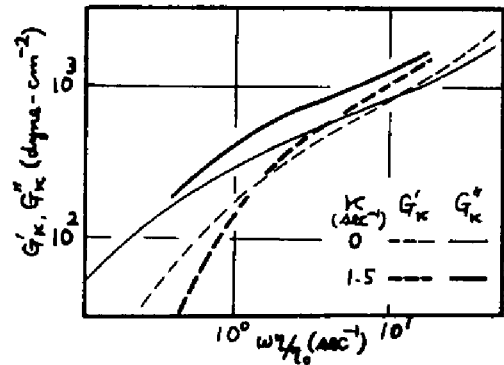
12.3.3. 考察

定常流複素弾性率に対する速度勾配

の影響をさらにくわしく調べるために第3図および第4図の一部を第5図aおよびbのように書きなおしてみよう。これらの図には第3図および第4図の K の大きい場合の G'_K および G''_K の曲線を横軸に沿って平行移動して $\omega = 0$ の極限で G' と G''_K が一致するようにしてある。



a) 第3図の換算



b) 第4図の換算

第5図 定常流複素弾性率の換算プロット

い) かえれば G'_K および G''_K は $\omega/2\pi$ に対してプロットしてある。こうすることによって $K = 0$ のときと K が大きいときの緩和スペクトルの形の比較ができる。第5図から明らかによりに高周波数域では $\log(\omega/2\pi)$ に対する $\log G'_K$ および $\log G''_K$ の勾配はそれぞれ $\log G'$ および $\log G''$ のものより大であり、また $\log(G'/G) < \log(G''/G_K)$ である。これらのことは定常流複素弾性率の角周波数依存性、言い換えれば定常流下における緩和スペクトルの形に関して K が增大すると Rouse 理論の形から Zimm 理論の形へ緩むことを示している。すなわち K の増大はみかけ上セグメント間の流体力学的相互作用を増加させる。この結果は第8章の高分子濃厚溶液の線型粘弾性における濃度の減少と、あるいは Ferry 等

の高分子稀薄溶液の線型粘弾性の結果における濃度の減少と並行的である。第8章においては無限稀釈では高分子の緩和スペクトルはZimm理論であらわされ濃度の増加に伴う見かけ上のRouse理論のスペクトルへの移行は高分子の会合に基づく仮定した。逆い流れにおいては鎖のからみあいによる会合は解離すると考えられるので高分子は孤立し無限稀釈の状態に近づくと考えられる時と述べる結果はこの考えにあっている。すなわち逆い流れにおける実験結果は高分子準濃厚溶液における高分子の会合を支持する。

12.3.4. この章の結論

分子量の高い高分子準濃厚溶液(1~3%)においては粘度の非ニュートン性が非常に顕著で、流れの速度勾配にも一定にして粘度を比較すると、あまりに大きくない場合にはすでに分子量は依存しない。一方高分子準濃厚溶液の緩和スペクトルの形はみかけ上Rouseの理論で予言されるものに似ているが、逆い定常流下における定常流線粘弾性率から推定される定常流下の緩和スペクトルの形はZimm理論の予言するものに似ている。この現象は第8章において仮定された準濃厚溶液中における高分子会合体の考えと矛盾しない。

第13章 総括

13.1 全体を通じて

この章ではこれまでに述べてきたことを総括することにしよう。この研究では高分子溶液の流動の際の変形と応力の関係の分子論的な解明に寄与することを目的とし、その目的と最も関係の深い高分子の分子量および濃度の差が種々のレオロジー的現象に及ぼす影響を調べ、その際とくにレオロジー的現象のうち弾性的な性質を反映する現象を重視することおよび研究法の点とすうまいしこい線型粘弾性の方法を積極的に活用することをはがけた。

一般に粘弾性体の定常すり流動の際の応力はすり応力 σ_1 、主法線応力 $(\sigma_{11} - \sigma_{22})$ および副法線応力 $(\sigma_{21} - \sigma_{33})$ の3つであって、速度勾配に決定まるこの3つの函数を定めれば定常流の性質はまわってしまふ。これら3つのうち最初の2つが、大きくて重要であるがそのうちすり応力は広く研究されている。この論文においては溶液の弾性を代表する応力 $(\sigma_{11} - \sigma_{22})$ に重点をおいたわけである。2つの応力成分に対する溶液の濃度・分子量の影響を調べることによって、すり応力のみでは得られない多くの情報が得られた。分子論的な立場から研究を行なう場合には弾性的な性質に着目することは必須である。具体的な点については次節でまとめる。

高分子溶液のレオロジーにおいては線型粘弾性の研究が非常によく行なわれておりその研究法の活用は望ましいことである。現象論的な研究の結果によれば定常流応力と線型粘弾性的な諸量の間には一定の

関係があり、遅い流れの応力は完全に線型粘弾性の長時間挙動と等価である。この等価性により、遅い流れの研究には線型粘弾性の実験を行なうこともでき、また線型粘弾性の分野で知られている分子像を用いて議論することもできる。一方遅い定常流の性質は η を変数とする2つの函数 σ_{12} および $(\sigma_{11}-\sigma_{22})$ であらわされるが、この量は線型粘弾性の誘導函数と等しく、基本的な振動数の運動学位の値なりとしてあらわされない。緩和時間の分布函数が求められる点で線型粘弾性現象の研究を単純化しているわけである。この有利な点を活用するために定常流下にある試料に微小な振動を与えてその応答を調べ定常流下の試料の緩和時間の分布函数を求めた。この方法によって高分子濃厚溶液および半濃厚溶液の遅い流れに関してかなり細かい点がわかった。

13.2. 高分子溶液の遅い流れ

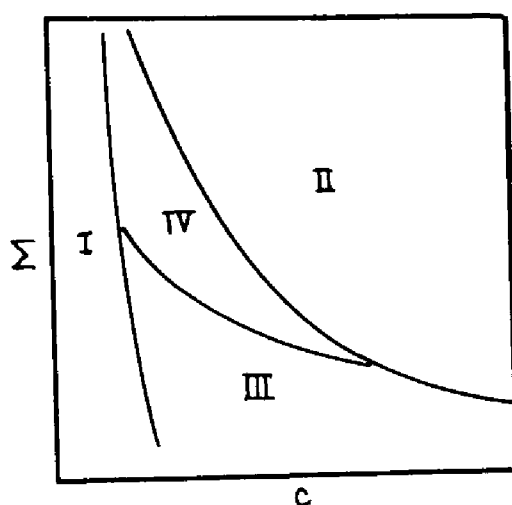
まず高分子溶液の遅い流れについて得られた結果をまとめる。

i) 高分子溶液の濃度にかかわらず遅い定常すり流動の際の副法線応力は主法線応力に対して無視小であって、遅い流れの応力と応用波数 ω の複素弾性率は等価である。(第5章)。

ii) 高分子溶液の遅い流れの性質は粘度 $\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma_{12}/\dot{\gamma}$ および定常コンプライアンス $J_e = (1/2) \lim_{\omega \rightarrow 0} (\sigma_{11} - \sigma_{22})/\sigma_{12}^2$ であらわすと便利である。ただし稀薄な溶液に対しては J_e の代りに $\gamma = (CRT/M)(\eta_0/\eta - \eta_0)^2 J_e$ を用いる方がよい。 η_0 および J_e (あるいは γ)の濃度-分子量依存性を調べることにより高分子溶液の力学的性質の濃度および分子量による変化を第1図のようにまとめることができる。(第6, 7, 8章)。

iii) 稀薄溶液(第1図、領域I)の力学的性質はバネ・ビーズ模型の理論で記述できる。この際セグメント間の流体力学的相互作用は非常に大きい。(第5章)。

iv) 高分子濃厚溶液の遅い流れの性質は、分子量が十分高ければ(第1図領域II)高分子鎖間からみあいに支配される。からみあいは、単なるまさつ点として働くのではなく、媒質を通じて弾性的な力が働くような性



第1図 高分子溶液の力学的性質の分子量および濃度による変化

各領域における粘度 η と定常コンプライアンス J_e (あるいは γ)の性質は下表のとおり。

領域	η	J_e あるいは γ
I	$\eta_s (1 + [\eta]C + \dots)$	$\gamma = 0.20$
II	$M^{3.4} C^5$	$J_e \propto M^0 C^{-2}$
III	$M^\alpha C^\beta$ ($1 < \alpha < 2, \beta < 5$)	$J_e \propto M^\alpha C^{-\beta}$ ($0 \leq \alpha < 1, 1 < \beta \leq 2$)
IV	$M^\alpha C^\beta$ ($\alpha < 3.4, \beta < 5$)	$\gamma \propto M^\alpha C^\beta$ ($\alpha, \beta > 0$)

質のものと考えべきである(第7, 9章)。分子量の低い場合の濃厚溶液の性質は(第1回領域Ⅱ)分子量の増加と共に徐々に変化するが非常に分子量の低い場合は高分子の接触は単純にまさつたものであると考えてよいようである(第7章)。

V) 高分子準濃厚溶液の(第1回領域Ⅳ)流れの性質は高分子の会合した会合体が孤立粒子として運動すると考えれば説明できる。会合体は流れおよび振動に対して安定であるが、高い周波数の振動に対しては通常の孤立高分子とは異なる運動を行ない、その緩和スペクトルは Rouse の理論のものに類似する。(第8章)

13.3. 高分子溶液の流れ

つぎに高分子溶液の流れについて得られた結果をまとめる。

i) 高分子稀薄溶液の流れ定常流の応力に対しても、濃厚溶液の場合と同様 Philippoff の解析法が有用である。ただしこの方法を用いる際に応力から溶媒による寄与を差し引いた、高分子に起因する応力を用いる方が便利である。弾性を記述する量 $\sigma' = (CRT/M)(\sigma_{11} - \sigma_{22})/2(\sigma_{12} - \eta \dot{\gamma})^2$ は η の減衰函数であり、粘厚同様理論時考察の対象になり得るものである(第10章)。

ii) 高分子濃厚溶液の定常流下の緩和スペクトルは定常流の影響で長時間域がなくなり、短時間域の値が大きくなったようなものであって箱型部分の幅(対数尺度)は小さい。流れの影響は分子量の低下に若干類似する。(第11章)

iii) 高分子準濃厚溶液の流れの性質は先に仮定された高分子会

合体の解離を説明できる。この溶液は甚しい非ニュートン粘度を示し、速い流水における緩和スペクトルは孤立分子のものに類似である。(第12章)

引用文献

- 1) B. Gross, Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity, Hermans & Cie, Paris (1953).
- 2) H. Markovitz, Trans. Soc. Rheology, 1, 25, 37 (1957).
- 3a) P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, New York (1953).
- b) 齊藤信秀, 高分子物理学(改訂版), 裳華房, 東京 (1967).
- 4) J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, John Wiley & Sons, Inc., New York-London (1961).
- 5) F. Bueche, Physical Properties of Polymer, Interscience Pub., New York-London (1962).
- 6) 例之四 小野木重治, レオロジー—要論, 理書店, 東京 (1957).
- 7) W. O. Criminale, J. L. Ericksen, and G. L. Filbey, Arch. Rational Mech. Anal., 1, 410 (1958); M. Reiner, Am. J. Math., 70, 433 (1948).
- 8) M. Mooney, J. Colloid Sci., 6, 96 (1951); J. Appl. Phys., 24, 675 (1953). R. S. Rivlin, Proc. Roy. Soc. (London), A193, 260 (1948); A200, 168 (1950).
- 9) J. G. Oldroyd, Proc. Roy. Soc. (London), A200, 523 (1950); A202, 345 (1950); A245, 278 (1958); A283, 115 (1965). M. Yamamoto, J. Phys. Soc. Japan, 14, 313 (1959).
- 10) A. E. Green, R. S. Rivlin, and A. J. M. Spencer, Arch. Rational Mech. Anal., 3, 82 (1957); A. E. Green and R. S. Rivlin, *ibid.*, 4, 387 (1960).
- 11) B. D. Coleman and W. Noll, Arch. Rational Mech. Anal., 3, 289 (1959); Revs. Modern Phys., 33, 239 (1961); Trans. Soc. Rheology, 5, 41 (1961); Ann. New York Academy Sci., 89, 672 (1961).
- 12) A. S. Lodge, Elastic Liquids, Academic Press, London-New York (1964).
- 13) T. Spriggs, J. D. Huppler, and R. B. Bird, Trans. Soc. Rheology, 10, 191, (1966)

- 14) B. D. Coleman and H. Markovitz, *J. Appl. Phys.*, 35, 1 (1964).
- 15) この節の記述は文献34)第6.7章を参考にしている。
- 16) J. G. Kirkwood, *Rec. trav. chim.*, 68, 649 (1949); J. Riseman and J. G. Kirkwood, *Rheology Vol. 1*, Eirich ed., Academic Press, New York (1956).
- 17) P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.*, 21, 1272 (1953).
- 18) B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, 24, 269 (1956).
- 19) J. G. Kirkwood and J. Riseman, *J. Chem. Phys.*, 16, 565 (1948).
- 20) 池田勇一, 高分子, 5, 635 (1957).
- 21) M. C. Williams, *J. Chem. Phys.*, 42, 2988 (1965).
- 22) J. E. Hearst, *J. Chem. Phys.*, 37, 2547 (1962); N. W. Tschoegl, *J. Chem. Phys.*, 39, 149 (1963).
- 23) 最近までの文献を含む総説: 近久芳昭, 高分子, 15, 228 (1966). この節に
関係ある文献はすべてこの総説に引用されているので, ここには引
用しない。
- 24) T. G. Fox and S. Loshaek, *J. Appl. Phys.*, 26, 1080 (1955); T. G. Fox,
S. Gratch and S. Loshaek, *Rheology*, Eirich ed., Vol. 1, Academic Press,
New York-London (1956)
- 25) M. G. Green and A. V. Tobolsky, *J. Chem. Phys.*, 14, 80 (1946);
K. W. Scott and R. S. Stein, *ibid.*, 21, 1281 (1953); J. Furukawa,
J. Polymer Sci., 15, 193 (1955).
- 26) J. D. Ferry, R. F. Landel, and M. L. Williams, *J. Appl. Phys.*, 26,
359 (1955).
- 27) R. S. Marvin, in "Viscoelasticity, Phenomenological Aspects," Bergen
ed., Academic Press, New York-London (1960).
- 28) A. J. Chompff and J. A. Duiser, *J. Chem. Phys.*, 45, 1505 (1966).
- 29) S. Hayashi, *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 131, 249 (1963); 19, 101 (1964).
- 30) 村静男, 材料, 13, 358, (1964)
- 31) A. S. Lodge, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 120 (1956).
- 32) M. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Japan*, 11, 413 (1956); 12, 1148 (1957);
13, 1200 (1958); W. W. Graessley, *J. Chem. Phys.*, 43, 2696 (1965).

- 33) F. Bueche, J. Chem. Phys., 20, 1959 (1952); R. L. Merker, J. Polymer Sci., 22, 353 (1956); N. Hirai, J. Polymer Sci., 39, 435 (1959); 40, 255 (1960).
- 34) Y. Chikahisa, J. Phys. Soc. Japan, 19, 92 (1964); S. Imai, Preprints of Scientific Papers of Intern. Congr. on Macrom. Chem., Tokyo-Kyoto, 8, 227 (1966).
- 35) 小高忠男, 学位論文, 京都大学 (1966).
M. Tamura, M. Kurata and T. Kotaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 471 (1959).
- 36) 例えは, 高分子完全編, 高分子実験法講座5 (高分子の物性Ⅲ), 共立出版, 東京 (1957), 第12章.
- 37) M. I. Krieger and S. H. Maron, J. Appl. Phys., 25, 27 (1954).
- 38) 例えは文献36の第13章.
- 39) H. Markovitz, J. Appl. Phys., 13, 1070 (1952).
- 40) 例えは, 文献36の第15章.
- 41) J. D. Huppler, Trans. Soc. Rheology, 9, 273 (1965).
- 42) K. Weissenberg, Nature, 159, 310 (1947).
- 43) N. Pilpel, Trans. Faraday Soc., 50, 1369 (1954).
- 44) M. W. Greensmith and R. S. Rivlin, Nature, 168, 664 (1951); Phil. Trans., 245, 399 (1953).
- 45) N. Adams and A. S. Lodge, Phil. Trans., 256, 19 (1964).
- 46) J. E. Roberts, Nature, 179, 488 (1957); A. Jobling and J. E. Roberts, J. Polymer Sci., 36, 433 (1959).
- 47) B. D. Coleman, H. Markovitz and W. Noll, "Viscometric Flows of Non-Newtonian Fluids," Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1966)
- 48) H. Markovitz and D. R. Brown, Trans. Soc. Rheology, 7, 137 (1963).
- 49) B. C. Sakiadis, A. I. Ch. E. Journal, 8, 317 (1962).

- 50) W. Philippoff, Trans. Soc. Rheology, 5, 149 (1961).
- 51) P. E. Rouse and K. Sittel, J. Appl. Phys., 24, 690 (1953).
- 52a) R. B. DeMallie, M. H. Birnboim, J. E. Frederick, N. W. Tschoegl, and J. D. Ferry, J. Phys. Chem., 66, 537 (1962). N. W. Tschoegl and J. D. Ferry, *ibid.*, 68, 867 (1964). N. W. Tschoegl and J. D. Ferry, Kolloid-Z., 189, 37 (1963).
- b) J. E. Frederick, N. W. Tschoegl and J. D. Ferry, J. Phys. Chem., 68, 1974 (1964).
- c) J. E. Frederick and J. D. Ferry, J. Phys. Chem., 69, 346 (1965).
- d) J. D. Ferry, J. Polymer Sci., Part C, 15, 307 (1966).
- 53) G. Harrison, J. Lamb and A. J. Matheson, J. Phys. Chem., 68, 1072 (1964); H. Lamb and A. J. Matheson, Proc. Roy. Soc. (London), A281, 207 (1964).
- 54) H. Tanaka, A. Sakanishi, and J. Furuichi, Rept. Progr. Polymer Phys. Japan, 7, 145 (1964); A. Sakanishi, H. Tanaka, M. Kaneko, and J. Furuichi, *ibid.*, 8, 117 (1964); H. Tanaka, A. Sakanishi, M. Kaneko, and J. Furuichi, J. Polymer Sci., Part C, 15, 317 (1966).
- 55) W. Philippoff, Trans. Soc. Rheology, 8, 117 (1964).
- 56) 物性工学, 文献 3a の第 14 章.
- 57) W. R. Krigbaum and P. J. Flory, J. Polymer Sci., 11, 37 (1953).
- 58) S. E. Lovell and J. D. Ferry, J. Phys. Chem., 65, 2274 (1961).
- 59) 文献 4, 第 10 章
- 60a) J. D. Ferry, M. L. Williams and D. M. Stern, J. Phys. Chem., 58, 987 (1954).
- b) K. Ninomiya and J. D. Ferry, J. Phys. Chem., 67, 2292 (1963); K. Ninomiya, J. D. Ferry, and Y. Oyanagi, *ibid.*, 67, 2297 (1963); Y. Oyanagi and J. D. Ferry, J. Colloid and Interface Sci., 21, 547 (1966).
- c) J. M. Watkins, J. Appl. Phys., 27, 419 (1956).
- d) S. Onogi, I. Hamana, and H. Hirai, J. Appl. Phys., 29, 1503 (1958).
- 61a) J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc., 72, 3746 (1950).
- b) W. M. Sawyer and J. D. Ferry, J. Phys. Chem., 72, 5030 (1950).
- c) L. D. Grandine and J. D. Ferry, J. Appl. Phys., 24, 679 (1953).

- 6ld) R. F. Landel and J. D. Ferry, J. Phys. Chem., 59, 658 (1955).
- e) P. Plazek and J. D. Ferry, J. Phys. Chem., 60, 289 (1956).
- f) R. F. Landel and J. D. Ferry, J. Phys. Chem., 60, 294 (1956).
- g) J. R. Richards, K. Ninomiya, and J. D. Ferry, J. Phys. Chem., 67, 323 (1963); K. Ninomiya and J. D. Ferry, *ibid.*, 67, 327 (1963).
- 62a) K. E. van Holde and J. W. Williams, J. Polymer Sci., 11, 243 (1953).
- b) H. Leaderman, R. G. Smith, and L. C. Williams, J. Polymer Sci., 36, 323 (1959).
- c) A. V. Tobolsky, J. J. Aklonis, and G. Akovali, J. Chem. Phys., 42, 723 (1965).
- d) T. Kotaka, M. Kurata, and M. Tamura, Rheologica Acta, 2, 179 (1962).
- e) H. Odani, S. Kitamura, N. Nemoto, and M. Kurata, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 45, 122 (1967).
- 63) T. W. DeWitt, H. Markovitz, F. J. Padden, and L. J. Zapas, J. Colloid Sci., 10, 174 (1955).
- 64) 例えは、文献4, 第10, 12, 14章.
- 65) H. Högberg, S. E. Lovell, and J. D. Ferry, Acta Chem. Scand., 14, 1424 (1960). 文献4, Appendix E と 参照のこと.
- 66) 最近よくに用いられた方法と M_e の値に関する綜説:
R. S. Porter and J. F. Johnson, Chem. Revs., 66, 1 (1966).
- 67) W. Philippoff, Trans. Soc. Rheology, 1, 95 (1957); J. G. Brodnyan, F. H. Gaskins, and W. Philippoff, *ibid.*, 1, 109 (1957).
- 68) 文献12, 第7章.
- 69) T. Kotaka, M. Kurata, and M. Tamura, J. Appl. Phys., 30, 1705 (1959).
- 70) M. Kurata and W. H. Stockmayer, Fortshr. Hochpolym. Forsh., 3, 196 (1963).
- 71) 文献34, 71頁.
- 72) S. N. Chinai and R. N. Guzzi, J. Polymer Sci., 21, 417 (1956).
- 73) R. S. Porter and J. F. Johnson, Trans. Soc. Rheology, 7, 241 (1963);
H. P. Schreiber, E. B. Bagley, and D. C. West, Polymer, 4, 355 (1963);
T. Kataoka and S. Ueda, J. Polymer Sci., A3, 2947 (1965).
- 74) 例えは、文献4, 第4章.
- 75) 例えは、文献4, 第11章.